BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

ANNÉE 1933

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME LIII

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

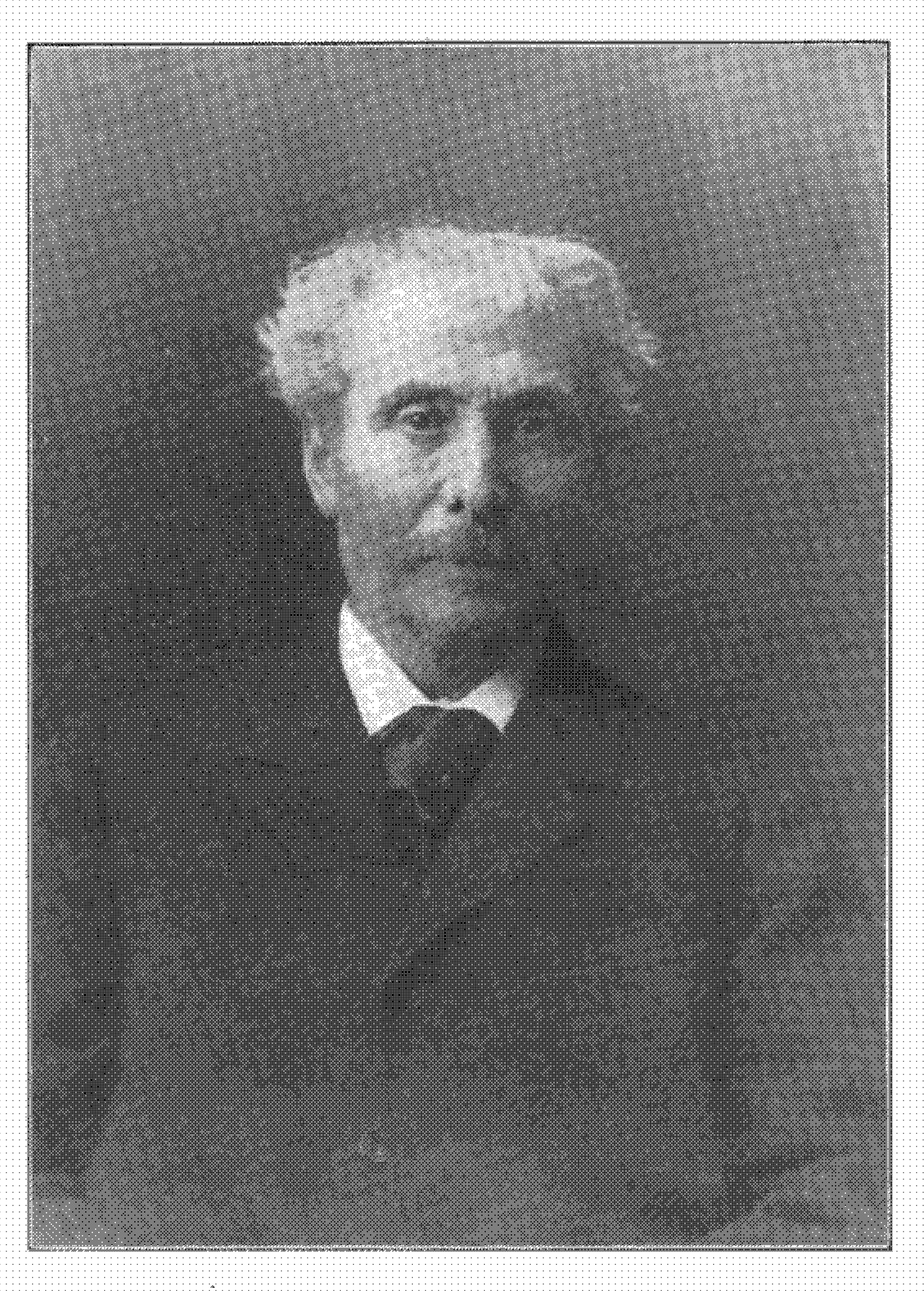
MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B. M.
Centimètres cubes	cm^3.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D^{20}_4 =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc
Eau de cristallisation	2 Aq.
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	*g*.
Indice de réfraction, à 18°	n^{18}_D
Insoluble dans l'eau, ete.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	moi.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100^{mm}	Eb_{100} :
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]^{18}_D =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	Transf.



A. VILLIERS-MORIAMÉ
(1854-1932)

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

Antoine VILLIERS-MORIAMÉ

(1854-1932)

par

MM. J. BOUGAULT et E. CATTELAIN

La Chimie française vient de perdre un de ses représentants les plus estimés en la personne du Professeur Antoine Villiers-Moriamé.

Né le 6 janvier 1854, à Carcassonne, il vint très tôt à Paris, où il a passé toute son existence. Il fit ses études secondaires au lycée Fontanes (aujourd'hui lycée Condorcet) où son père remplissait les fonctions d'économe. Il obtint, en 1871, son diplôme de bachelier ès-lettres et, l'année suivante, celui de bachelier ès-sciences. Poursuivant ses études secondaires et déjà passionné pour la Chimie (il s'était aménagé un très modeste laboratoire dans les combles du lycée), il conquit, en 1875, à 21 ans, sa licence ès-sciences physiques. La même année, il entrait dans le laboratoire de Marcellin Berthelot, au Collège de France, et devenait son Préparateur en même temps qu'un de ses meilleurs élèves. Pharmacien de 1re classe en 1880, il soutint, la même année, sa thèse de doctorat ès-sciences physiques. En 1881, il devint Chef de travaux pratiques de Chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris. En 1883, après un très

brillant concours où il se classa le premier, il fut nommé Agrégé de Toxicologie et de Chimie analytique. De 1886 à 1895, il fut chargé du cours complémentaire d'Analyse chimique créé en 1877 par J. Personne et où il remplaça L. Prunier. C'est seulement en 1895 que ce cours complémentaire fut érigé en enseignement magistral. A. Villiers-Moriamé en fut le premier titulaire et conserva cet emploi jusqu'à l'âge de sa retraite en 1925.

C'est donc pendant une période de 40 années que A. Villiers-Moriamé fut chargé de l'enseignement oral de la Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris ; il assura aussi, pendant un certain temps, la direction générale des Travaux pratiques de deuxième et troisième années.

Les nombreuses générations d'étudiants qui se sont succédées pendant cette longue période pourraient témoigner du succès d'un enseignement où le souci de la précision s'alliait heureusement avec la clarté de l'exposé, une méthode rigoureuse et une démonstration expérimentale hors de pair, car le Professeur A. Villiers-Moriamé était un expérimentateur émérite, un manipulateur très adroit, d'une grande ingéniosité dans le montage des appareils les plus délicats et dans l'exécution des expériences.

Il possédait, en outre, un talent fort utile au laboratoire, celui d'un souffleur de verre des plus habiles, et, à ce sujet, il disait plaisamment que « si la Faculté s'avisait de se passer de ses services, il trouverait aisément le moyen de gagner sa vie, car un industriel lui avait proposé de l'employer comme souffleur de verre, moyennant 20 francs par jour », et c'était bien avant la guerre de 1914.

D'ailleurs, il se chargeait lui-même de la préparation et de l'exécution de toutes les expériences du cours, et la charge de Préparateur devenait près de lui une véritable sinécure.

Il attribuait dans son enseignement, à la partie expérimentale, une place prépondérante, estimant, avec Faraday, que la Chimie est essentiellement une science expérimentale, et pensant, avec l'illustre J.-B. Dumas, qu'une expérience, si insignifiante qu'elle paraisse, peut élever certains esprits aux plus hautes contemplations de la nature.

Le Professeur A. Villiers-Moriamé était un homme simple et bon, dépourvu d'ambition personnelle, ennemi de toute réclame, fuyant les honneurs, n'ayant d'autre souci que celui de remplir son devoir au mieux des intérêts de la science et de son enseignement. Tous les élèves qui l'ont approché, ceux particulièrement qui ont été admis à travailler près de lui, dans son laboratoire, pourraient se joindre à nous pour proclamer son exquise sensibilité qui lui gagnait tous les cœurs.

La guerre, qui lui enleva son fils aîné, peintre de talent, mort au champ d'honneur en 1914, marqua pour lui le début d'une série de deuils qui assombrirent la fin de sa vie et qui contribuèrent certainement à abréger ses jours. Il s'éteignit le 14 août 1932, après une courte maladie ; ses obsèques, à sa demande expresse, furent des plus simples comme l'avait été toute sa vie.

Avec A. Villiers-Moriamé disparaît un savant professeur qui a fait grand honneur à la Pharmacie et à la Chimie françaises.

Le Professeur Villiers-Moriamé a passé la plus grande partie de sa vie au laboratoire où le retenait une véritable passion pour les recherches chimiques dont les premières manifestations remontaient au temps de ses études secondaires. Souvent il lui arrivait d'entrer au laboratoire à 7 heures du matin et de ne le quitter que le soir très tard.

Ses travaux originaux ont porté sur la Chimie minérale, la Chimie organique, la Chimie analytique, la Chimie biologique et la Toxicologie ; ils sont condensés dans une cinquantaine de mémoires parus dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, le *Bulletin de la Société chimique de France*, les *Annales de Chimie et de Physique*.

C'est par des recherches dans le domaine de la **Chimie organique** que le Professeur Villiers-Moriamé aborda l'étude des sciences chimiques. Dans son premier travail. publié en 1876, à l'âge de 22 ans, il décrivait la chlorodipalmitine, cet éther de la glycérine où une fonction alcool est éthérifiée par l'acide chlorhydrique et les deux autres par l'acide palmitique.

L'année suivante, il montrait que l'acide acétique, bien que monoacide, était susceptible de donner des sels acides, ce composé jouant, eu quelque sorte, le rôle de l'eau de cristallisation dans les sels normaux. Il décrivit un grand nombre de ces acétates acides.

En 1880, il préparait l'acide oxalique cristallisé anhydre, par cristallisation de l'acide normal à 2 molécules d'eau dans l'acide sulfurique concentré, et signalait que ces cristaux sont presque aussi avides d'eau que l'acide sulfurique lui même.

Sa thèse de doctorat ès-sciences physiques, publiée la même année, est un véritable monument d'érudition chimique et ce travail est devenu depuis longtemps classique. Berthelot et Péan de Saint-Gilles avaient déterminé les lois des équilibres chimiques (vitesse et limite d'éthérification) qui s'établissent quand un alcool et un acide organique sont en présence. Villiers-Moriamé rechercha si les mêmes lois sont applicables aux équilibres chimiques entre alcools et acides minéraux. Il montra que les résultats observés sont beaucoup plus complexes. Les vitesses d'éthérification des hydracides sont, en particulier, fort différentes, l'acide iodhydrique s'éthérifiant plus rapidement que l'acide bromhydrique, et ces deux acides avec une vitesse plus considérable que l'acide acétique. Quant à l'acide chlorhydrique, il s'éthéritie, au contraire, avec une lenteur extrême, beaucoup moins vite que l'acide acétique. L'éthérification de l'acide sulfurique est presque immédiate. Il étudia, avec beaucoup de soin et un sens critique très affiné, les limites d'éthérification des mêmes acides. Il montra, en particulier, que, si la vitesse d'éthérification dépend directement de la température, il n'en est pas de même de la limite d'éthérification, qui en est sensiblement indépendante. Il montra, en outre, que, si l'on ajoute une quantité supplémentaire d'alcool ou d'acide, la limite s'élève ; au contraire l'addition d'eau abaisse la limite, par saponification d'une certaine quantité d'éther. Au cours de ce travail, Villiers-Moriamé isola le sulfate neutre d'éthyle, décrivit un mode pratique d'obtention de cet éther et étudia ses propriétés.

En 1881, en collaboration avec Ch. Tanret, il retira des feuilles du noyer commun (*Juglans regia L.*) l'inosite inactive, sucre isomère du glucose, que Scherer avait extrait antérieurement du suc musculaire, et il en étudia d'une façon complète les propriétés physiques et chimiques.

Dans un remarquable travail publié en 1891, Villiers-Moriamé montra que, sous l'action des ferments butyriques, en particulier du *Bacillus amylobacter Tr.*, la matière amylacée est transformée en dextrines, en même temps que prend naissance un produit nouveau, cristallisé, qui n'est ni réducteur, ni fermentescible, mais fortement dextrogyre, la cellulosine.

La découverte du nitréthane et du nitroforme avait montré la possibilité de substituer un groupe NO^2 à l'atome d'hydrogène des carbures acycliques, réaction singulièrement plus aisée et plus régulière dans la série aromatique. Villiers-Moriamé réussit (1882 à 1885) à obtenir un certain nombre de dérivés nitrés acycliques et particulièrement le bromure d'éthylène tétranitré $C(NO^2)^2Br.C(NO^2)^2Br$, son dérivé potassique, ainsi que le sel de potassium d'un éthane tétranitré $C(NO^2)^2K.C(NO^2)^2K$, véritable acide bien que ne contenant pas de groupe — COOH.

La **Chimie biologique** et la **Toxicologie** doivent à Villiers-Moriamé un certain nombre de recherches qui exigèrent de sa part un travail long et pénible. A la suite de la découverte, par A. Gautier et Etard, des ptomaïnes, bases toxiques de nature alcaloïdique se produisant dans la putréfaction aux dépens des matières albuminoïdes sous l'influence de certaines bactéries, Villiers-Moriamé fut amené en 1885 à rechercher si ces mêmes bases ne se formaient pas *in vivo* au cours de certaines maladies. Cette hypothèse se trouva entièrement vérifiée par la découverte de deux de ces ptomaïnes, l'une retirée des organes de cholériques, l'autre des organes d'enfants morts de broncho-pneumonie consécutive à la rougeole et à la diphtérie. Il montra, en outre, que, contrairement aux résultats annoncés par Bouchard et Pouchet, les urines normales ne contenaient pas de ptomaïnes.

Dans le domaine de la **Chimie minérale**, Villiers-Moriamé montra les mêmes qualités d'observation et d'originalité. La transformation des précipités, et plus spécialement des sulfures métalliques, qui existent, au moment de leur formation, dans un état moléculaire particulier, désigné habituellement sous le terme d'état naissant, (l'appellation d'état protomorphique proposé par Villiers-Moriamé serait plus exacte), fut l'objet de sa part, en 1895, de très importantes recherches dont les résultats se trouvent rassemblés dans un remarquable mémoire paru en 1916 dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Il montra que la différence de solubilité ou de couleur des oxydes ou des sulfures isomères est fonction essentielle de leur état de condensation, c'est-à-dire de leur degré d'hydratation, la forme stable étant toujours la plus condensée et la moins hydratée. Il constata que cette transformation, plus ou moins lente à froid, est très accélérée par la chaleur : il observa, en outre, que la congélation des liqueurs tenant en suspension des oxydes ou des sulfures hydratés amenaient leur transformation rapide à l'état

définitif stable, souvent cristallisé, à l'égal d'une élévation de température. Ces recherches l'amenèrent à démontrer l'existence de deux sulfures de zinc, l'un acide, l'autre basique, et à signaler une méthode simple et pratique de préparation du sulfure manganeux vert, forme se prêtant plus facilement à un dosage que le sulfure manganeux rose, moins dense, plus oxydable et qui, étant de consistance gélatineuse, est plus difficile à laver.

Les recherches de Villiers-Moriamé en **Chimie analytique** ont été fort nombreuses :

En 1887, il décrivit une méthode permettant de caractériser les sulfites en présence des hyposulfites et des sulfates, méthode basée sur la production d'anhydride sulfureux libre quand on ajoute une solution de chlorure de baryum à la solution d'un bisulfite alcalin.

En 1893, en collaboration avec Fr. Borg, il précisa les conditions opératoires pour doser l'ion phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, sel complexe dont il détermina avec soin le poids moléculaire très élevé.

Avec M. Fayolle, il mit au point, en 1894, une méthode actuellement utilisée dans tous les laboratoires d'analyse, et d'une extraordinaire sensibilité, permettant de caractériser des traces de chlore et de brome en présence ou non d'iode. Cette méthode, qui utilise comme réactif une solution aqueuse d'aniline et d'o-toluidine en milieu acétique, est basée sur les propriétés suivantes : 1° le permanganate de potassium en excès, en milieu sulfurique, oxyde l'acide iodhydrique à l'état d'acide iodique non entraînable par la vapeur d'eau, tandis que l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, dans les mêmes conditions, sont oxydés avec libération de chlore et de brome que l'on retrouve entièrement dans le distillat; 2° le chlore agissant, comme oxydant, donne, avec les deux bases aromatiques, des composés violacés d'une grande intensité de coloration, ce qui communique à la réaction une très grande sensibilité; le brome fournit des dérivés bromés blancs.

La même année, et avec le même collaborateur, il montra que, contrairement à l'opinion admise, les cétones ne donnent aucune coloration avec la solution bisulfitique de rosaniline (réactif de Schiff), réactif avec lequel les composés à fonction aldéhydique donnent une coloration violacée très intense et qui, de ce fait, constitue un réactif absolument spécifique des aldéhydes.

En 1895, à la suite de ses recherches sur l'état protomorphique des précipités, Villiers-Moriamé publia sa méthode, si familière à tous les étudiants en chimie, permettant de caractériser le nickel en présence du cobalt, procédé basé sur la solubilité du sulfure nickeleux dans le sulfure de sodium en liqueur tartrosodique et sur l'insolubilité du sulfure cobalteux dans les mêmes conditions.

En 1899 (en collaboration avec E. Dumesnil), il décrivait une méthode gravimétrique d'une extrême sensibilité permettant de doser l'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium, procédé surtout avantageux en présence d'autres produits basiques volatils tels que la pyridine et les amines grasses.

Les nécessités de son enseignement et sa situation d'Expert

auprès des Tribunaux l'amenèrent à mettre au point un très grand nombre de méthodes d'analyse des aliments et des boissons, méthodes les plus diverses qui se trouvent minutieusement exposées dans son classique *Traité des Falsifications et des Altérations alimentaires*. Signalons, plus particulièrement, sa méthode de recherche et de dosage de l'acide borique dans les vins boriqués, basée sur la séparation de l'éther méthylborique par distillation, celle permettant de déterminer le mouillage des laits par l'examen de la déviation polarimétrique du petit lait (en collaboration avec M. Bertault), son procédé de dosage de la matière grasse du beurre par épuisement à chaud à l'éther, sa méthode de caractérisation des cidres naturels au moyen de l'acétate neutre de plomb, de dosage du glucose, du lévulose et du saccharose dans les sirops commerciaux, par réduction et lecture polarimétrique avant et après interversion, etc., etc.

Lié par une franche amitié avec J. Ogier, Directeur du Laboratoire de Toxicologie de la ville de Paris, il fit, en collaboration avec ce savant, de nombreuses expertises judiciaires. En 1897, il publiait un procédé de destruction des matières organiques qui est devenu d'un emploi très fréquent dans les recherches toxicologiques. Il est fondé sur l'observation suivante : Si un corps oxydable se trouve dans un milieu susceptible de l'oxyder, mais dans des conditions telles que l'oxydation ne commence pas encore ou ne se produise que très lentement, l'addition d'une trace de sel manganeux détermine la réaction ou l'accélère.

L'un des derniers travaux de Villiers-Moriamé appartient au domaine de la **Chimie physique**; il a exigé un labeur opiniâtre et une grande patience puisqu'il a nécessité des centaines d'observations délicates et des calculs rendus fort complexes en raison des corrections qu'il y avait lieu d'effectuer. Ce travail considérable a trait aux mesures de la tension de la vapeur du mercure à des températures variées dans l'air et dans les gaz raréfiés. Il a fait l'objet d'un très important mémoire paru dans les *Annales de Chimie et de Physique* en 1918.

Le Professeur Villiers-Moriamé ne s'est pas borné à prodiguer son enseignement à l'amphithéâtre, il a rassemblé dans trois ouvrages classiques les matières étudiées dans ses leçons en leur donnant tout le développement qu'elles comportent.

C'est d'abord son excellent petit Traité ayant pour titre : *Tableaux d'analyse qualitative des sels par voie humide* (sept éditions), puis un *Traité d'analyse quantitative des métalloïdes et des métaux*, ouvrage depuis longtemps épuisé. Enfin son magistral *Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires* (deux éditions), publié en collaboration avec E. Collin et M. Fayolle.

On retrouve dans tous ces ouvrages le même souci d'exactitude, les mêmes descriptions minutieuses, où aucun détail n'est négligé, où la raison de chaque manipulation apparaît avec clarté. On sent que l'auteur a vécu les procédés qu'il décrit, et cela donne au chimiste qui les utilise un sentiment de confiance et de sécurité qu'on ne rencontre pas toujours en parcourant les Traités du même ordre.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

de A. VILLIERS-MORIAMÉ

Année 1876.

Sur le chlorure margarique et ses dérivés, *C. R.*, t. **83**, p. 901 ; 1876.

Année 1877.

Recherches sur le mélézitose, *C. R.*, t. **84**, p. 35 ; 1877. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. **12**, p. 433 ; 1877. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **27**, p. 98 ; 1877.

Sur une matière sucrée des feuilles de noyer (en coll. avec C. Tanret), *C. R.*, t. **84**, p. 396 ; 1877.

Année 1878.

Sur une nouvelle série de sels acides, *C. R.*, t. **84**, p. 774 ; 1877. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **29**, p. 153 ; 1878.

Sur les acétates acides, *C. R.*, t. **85**, p. 755 et 1234 ; 1877. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **30**, p. 175 ; 1878.

De l'identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition, *C. R.*, t. **86**, p. 486 ; 1878.

Année 1879.

Analyse d'un miel d'Ethiopie, *C, R.*, t. **88**, p. 292 ; 1879.

Année 1880.

Sur l'acide oxalique, *C. R.*, t. **90**, p. 821 ; 1880. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **33**, p. 415 ; 1880.

Préparation de l'éther sulfurique neutre, *C. R.*, t. **90**, p. 1291 ; 1880. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **34**, p. 25 ; 1880.

Préparation de l'éther chlorhydrique, *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **34**, p. 27 ; 1880.

De l'éthérification des acides minéraux, *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. **21**, p. 72 ; 1880. *Thèse de Doct. ès Sc.*, Paris, 1880.

Sur l'éthérification de l'acide bromhydrique, *C. R.*, t. **90**, p. 1488 ; 1880.

Sur l'éthérification de l'acide iodhydrique et de l'acide chlorhydrique, *C. R.*, t. **90**, p. 1563 ; 1880.

Etudes de plusieurs matières sucrées ; *Thèse pour le titre de pharmacien de 1re classe.*

Remarques sur l'éthérification des hydracides, *C. R.*, t. **91**, p. 62 ; 1880.

Sur l'éthérillcation de l'acide sulfurique, *C. R.*, t. **91**, p. 124 ; 1880.

Année 1881.

Recherche sur l'inosine (en coll. avec C. Tanret), *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. **23**, p. 389 ; 1881.

Année 1882.

Sur le bromure d'éthylène tétranitré, *C. R.*, t. **94**, p. 1122; 1882. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **37**, p. 451 ; 1882.

Année 1885.

Sur les dérivés nitrés de l'hydrure d'éthylène, *Bull. Soc. Chim.*, (2), t. **41**, p. 282; 1884 et t. **43**, p. 322; 1885.

Sur la curanine du Strychnos toxifera, *Journ. Pharm. Ch.*, (5), t. **12**, p. 651; 1885.

Sur la formation des ptomaïnes dans le choléra, *C. R.*, t. **98**, p. 91 ; 1885.

Sur la formation des alcaloïdes dans les maladies, *C. R.*, t. **98**, p. 1078; 1885. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **43**, p. 466; 1885.

Sur les urines pathologiques, *C. R.*, t. **98**, p. 1246; 1885. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **43**, p. 550; 1885.

Année 1887.

Recherche qualitative des sulfites eu présence des hyposulfites et des sulfates, *C. R.*, t. **104**, p. 1178; 1887. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **47**, p. 546; 1887.

Recherches sur les phosphates de baryte. Application à l'analyse acidimétrique, *C. R.*, t. **104**, p. 1103; 1887. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **47**, p. 547; 1887.

Année 1888.

Sur les propriétés de disulfopersulfate de soude, *C. R.*, t. **106**, p. 1351; 1888. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **49**, p. 913; 1888.

Sur la forme cristalline du trithionate de soude, *C. R.*, t. **106**, p. 1356; 1888. *Bull. Soc. chim.*, (2), t. **49**, p. 916; 1888.

Année 1891.

Sur l'addition de l'acide sulfurique au vin, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **5**, p. 252; 1891.

Sur le mode d'action du ferment butyrique dans la transformation de la fécule en dextrine, *C. R.*, t. **113**, p. 144; 1891.

Sur la transformation de la fécule en dextrine par le ferment butyrique, *C. R.*, t. **112**, p. 435; 1891. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **5**, p. 468 ; 1891.

Sur la transformation de la fécule par l'action du ferment butyrique, *C. R.*, t. **112**, p. 536; 1891. *Bull. Soc. chim.* (3), t. **5**, p. 470 ; 1891.

Année 1893.

Sur le dosage de l'acide phosphorique (en coll. avec Fr. Borg), *C. R.*, **117**, p. 989; 1893. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **9**, p. 486; 1893.

De l'action du zinc et du magnésium sur les solutions métalliques et du dosage de la potasse, *C. R.*, t. **117**, p. 1524; 1893. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **9**, p. 602; 1893.

Année 1894.

Sur la recherche de l'acide chlorhydrique (en coll. avec M. Fayolle), *C. R.*, t. **118**, p. 1152 et 1204; 1894. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 537; 1894.

Sur la recherche de l'acide bromhydrique, *C. R*, t. **118**, p. 1265; 1894. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 541 ; 1894.

Sur le dosage de l'iode (en coll. avec M. Fayolle), *C. R.*, t. **118**, p. 1332; 1894. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 544; 1894.

Sur une réaction des aldéhydes. Différenciation des aldoses et des cétones (en coll. avec M. Fayolle), *C. R.*, t. **119**, p. 75; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 691; 1894.

Recherche des traces de chlore (en coll. avec M. Fayolle), *C. R.*, t. **118**, p. 1413; 1894. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 721; 1891.

Sur les sulfures métalliques, *C. R.*, t. **119**, p. 1208; 1894.

Année 1895.

Sur les sulfures de nickel et de cobalt, *C. R.*, t. **119**, p. 1263; 1894. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 165; 1895.

Sur la séparation qualitative du nickel et du cobalt., *C. R.*, t. **120**, p. 46-47; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 170; 1895.

Sur l'état protomorphique. Sulfures de zinc et de manganèse, *C. R.*, t. **120**, p. 97; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 171; 1895.

Oxydes et sulfures à fonction acide et à fonction basique. Sulfure de zinc, *C. R.*, t. **120**, p. 498; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 324; 1896.

Influence de la température et du milieu ambiant sur la transformation du sulfure de zinc amorphe, *C. R.*, t. **120**, p. 149; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 317; 1895.

Sur une méthode pour déterminer la cristallisation des précipités. Sulfures de zinc et de manganèse, hydrate d'oxyde de cuivre, *C. R.*, t. **120**, p. 322; 1895. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 321; 1895.

Sur la recherche de l'acide borique. Vins boriqués (en coll. avec M. Fayolle), *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **17**, p. 871; 1895.

Année 1897.

Sur un procédé d'oxydation et de chloruration, *C, R.*, t. **124**, p. 1349; 1897; *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **17**, p. 675; 1897. *J. Pharm. Ch.*, (6), t. **6**, p. 5; 1897.

Destruction des matières organiques en toxicologie, *C. R.*, t. **124**, p. 1457; 1897. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **77**, p. 678; 1895.

Année 1898.

Recherches sur le lait. Détermination du mouillage, (en coll. avec M. Bertault), *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **19**, p. 305; 1898.

Recherche et séparation des terres, de la magnésie et de l'oxyde de manganèse, en présence des acides formant avec ces bases des sels insolubles, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **19**, p. 710; 1898.

Recherche de Fe, Cr, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, en présence des acides formant des sels insolubles avec ces métaux, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **19**, p. 712, 1898.

Année 1899.

Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote, *Bull. Sc. pharmacol.*, t. **1**, p. 161-164; 1899.

Année 1900.

Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote (en coll. avec E. Dumesnil), *C. R.*, t. **130**, p. 573; 1900. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **23**, p. 253; 1900.

Année 1903.

Sur l'éthérification de l'acide sulfurique, *C. R.*, t. **136**, p. 1452; 1903. *Ann. Chim. Phys.*, (7), t. **29**, p. 561; 1903.

Année 1904.

Sur l'éthérification des hydracides, *C. R.*, t. **136**, p. 1551; 1903 et t. **137**, p. 53; 1904.

Année 1905.

Appareils de laboratoires, *Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **12**, p. 7, 62 et 140; 1905.

Année 1907.

Sur le réglage précis des températures peu supérieures à la température ordinaire, *Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **14**, p. 62; 1907.

Année 1910.

Régulateur à minima pour pressions réduites, *Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **17**, p. 125; 1910.

Année 1911.

Régulateur pour pressions réduites à variations périodiques, *Bull. Sc. Phamacol.*, t. **18**, p. 7; 1911.

Année 1913.

Sur la vapeur émise par le mercure dans les gaz raréfiés et sur les tensions maxima de vapeur du mercure, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **30**, p. 588; 1913.

Année 1914.

Sur le sulfure de manganèse et le dosage de ce métal, *C. R.*, t. **159**, p. 67; 1914. *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **15**, p. 758; 1914.

Année 1916.

Transformation moléculaire de précipités, *Ann. Chim. Phys.*, (9), t. **5**, p. 109; 1916.

Année 1918.

Sur le dosage de P^2O^5 à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **23**, p. 305; 1918.

Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique par pesée du chlorure d'ammonium, *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **23**, p. 306; 1918.

Sur le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl (en coll. avec Mme A. Moreau-Talon), *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **23**, p. 308; 1918. *Ann. Ch. anal.* (2), t. **1**, p. 183; 1919.

Année 1919.

Sur le dosage de l'azote et de l'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium, *Bull. Soc. chim*, (4), t. **25**, p. 335; 1919.

Publications diverses.

Recherches des poisons végétaux et animaux. Thèse d'agrégation; 1882 (J. B. Baillière, Paris).

Collaboration à l'*Encyclopédie chimique* de Frémy.

1° *Chimie organique* : généralités, t. **6**, p. 1 à 120.
2° *Ammonium. Sels ammoniacaux*, t. **3** (métaux) ; 3e fascicule : p. 1-150; 1883.

Tableaux d'analyse qualitative par voie humide (Doin, éditeur, Paris) (7 éditions : 1890, 1893, 1899, 1904, 1916, 1924, 1931).

Précis d'analyse quantitative; 1893. (Doin, éditeur, Paris).

Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires (Doin et fils, éditeurs, Paris).

1re édition : 1 vol. 1173 pages; 1900 (en coll. avec E. Collin).
2e édition : 6 volumes (1909 à 1911) (en coll. avec M. Fayolle et E. Collin):

I. — *Eaux, boissons et alcools* : Eau potable, eaux minérales, glace, vin, bière, cidre, cognac, rhum (448 pages).
II. — *Aliments principaux et condiments* : poissons, viandes, légumes, épices, sel, vinaigre (117 pages).
III. — *Aliments sucrés et aliments stimulants* : confitures, sirops, liqueurs, miel, chocolat, café, kola, thé, coca, maté (395 pages).
IV. — *Aliments lactés et aliments gras* : lait, crème, fromages, beurre, graisses, huiles (351 pages).
V. — *Aliments féculents, matières colorantes et produits antiseptiques* : farines, amidon, fécules, pain, pâtes alimentaires, colorants naturels, colorants artificiels, acides salicylique, borique, etc. (343 pages).
VI. — *Législation et documents officiels* (880 pages).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la précédente Séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société : M. le Professeur Ernesto DENINA, M. le Docteur BOUILLOT, MM. VÉRRA, SASSIER, GENEVOIS, DESALBRES et A. LALANDE, présentés à la dernière Séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

Mlle Geneviève BERNHEIM, docteur ès sciences, 15, rue de Siam, Paris, présentée par MM. P. PASCAL et M. PRETTRE.

Mlle Mendès DA COSTA, ingénieur L C. P., licenciée ès sciences, 84, rue Michel-Ange, Paris, présentée par Mme RAMART-LUCAS et M. SALMON-LEGAGNEUR.

Mme S. LALLEMAND, assistante à la Faculté de pharmacie, 29, rue Gœthe, Strasbourg, présentée par MM. NICLOUX et E. FOURNEAU.

M. Louis SAUVE, licencié ès sciences, Ingénieur Chimiste I. C. P., 5, rue Gœthe, Paris (16e), présenté par MM. C. DE LAIRE et R. DELANGE.

M. E. Lee GAMBLE, S. B., M. S., Ph. D., Fondation des Etats-Unis, 7, boulevard Jourdan, Paris (14e), présenté par MM. G. URBAIN et P. JOB.

M. Henri LEFEBVRE, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille, 103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille, présenté par MM. Michel POLONOVSKI et G. CHAUDRON.

M. Georges LÉVY, ancien élève de l'Ecole polytechnique, Préparateur de chimie à l'Ecole polytechnique, licencié ès sciences, 17, rue de Maubeuge, Paris, présenté par MM. G. DARZENS et H. PIED.

M. le Président adresse en son nom et en celui des membres de la Société, ses félicitations à M. BOUGAULT pour sa récente élection à l'Académie de Médecine, puis fait remarquer que la présente séance est la dernière de la 75e année de la Société chimique.

La Société a reçu le 21 décembre, de M. G. CAMPARDOU, de Toulouse, un pli cacheté inscrit sous le n° 603.

M. le Président présente les deux ouvrages suivants : *Influence de la réaction absolue du sol sur la composition et la formation des essences végétales*, par H. DEEL, thèse, Paris, 1931.

Traité d'analyse par les rayons ultra-violets filtrés par G. Bernheim et M. Guyot ; avec préface de M. le Professeur d'Ahsonval, un volume in-8°, 352 pages avec 137 ligures, Maloiue, Paris, 1932.

Sur l'oxydation des solutions d'iodoforme.

MM. René Dubrisay et Guy Emschwiller exposent ce qui suit :

Les solutions d'iodoforme subissent sous l'action de la lumière une oxydation rapide avec production d'iode, d'oxyde de carbone et d'un peu d'anhydride carbonique. En l'absence d'oxygène, il y a lente libération d'iode, sans dégagement gazeux, et production de corps brunâtres, parfois cristallisés, insolubles dans les solvants usuels.

En l'absence de lumière, les solutions d'iodoforme demeurent inaltérées à la température ordinaire. Mais, si elles ont déjà subi une oxydation photochimique partielle, elles sont susceptibles de continuer à s'oxyder dans l'obscurité, tout au moins dans certains solvants. Ce fait demeurait sans explication. Nous avons établi que c'est à la présence *simultanée* de l'iode et d'acide iodhydrique, formés au cours de l'oxydation photochimique, qu'il convient d'attribuer l'altération consécutive dans l'obscurité. Du même coup nous avons réussi à réaliser l'oxydation de solutions n'ayant jamais été exposées à la lumière.

A l'acide iodhydrique on peut substituer d'autres acides, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique. Le phénomène ne se déclenche pas immédiatement après l'introduction des réactifs. Après des retards de durées variables, l'oxydation se poursuit avec une vitesse proportionnelle à la concentration en iodoforme, d'autant plus grande que la proportion d'acide est plus élevée et la proportion d'iode plus faible. Mais une certaine teneur minimum en iode et en acide est nécessaire.

Il est possible que la présence d'acide facilite, par des phénomènes d'ionisation, un changement de valence de l'atome de carbone, changement auquel est peut-être liée l'oxydation de l'iodoforme. L'iode semble exercer à la fois nn rôle défavorable, qui peut se rattacher à une propriété antioxygène, et un rôle favorable, qui se retrouve au cours de l'oxydation photochimique et découle peut-être d'une réaction d'ioduration.

Les retards seraient attribuables à la présence d'impuretés dans le solvant. C'est encore à la présence d'impuretés que peut être due l'influence considérable de la nature du solvant, l'oxydation de l'iodoforme étant très sensible aux actions antioxygènes.

Formes tautomères et absorption dans l'ultra-violet des acétanilides.

Mme Ramart-Lucas, en son nom et en celui de Mlle Wohl, expose ce qui suit :

La structure que l'on doit attribuer aux amides, d'après leur comportement physique et chimique, a été bien souvent discutée.

Des arguments chimiques avaient déjà conduit à penser que les amides primaires et les amides monosubstituées se trouvent à l'état liquide sous les deux formes amide et iminoalcool.

TAFEL et ENOCH (*Ber. d. ch. G.*, t. **23**, p. 104, 1890) en traitant le sel d'Ag de la benzamide par $CH^3.CH^2$ I obtiennent l'iminoéther.

L'étude de la transformation des amides α-trisubstituées en nitriles par action des organomagnésiens avait déjà conduit depuis longtemps l'un de nous avec Mlle LACLÔTRE et M. ANAGNOSTOPOULOS (*C. R.* t. **185**, p. 282, 1927) à admettre que ces amides réagissent sous la forme iminoalcool.

Récemment HANTZSCH (*Ber. d. ch. G.*, t. **64**, p. 661, 1931) en comparant la couleur dans l'ultra-violet de deux amides primaires (trichloracétamide et benzamide), des iminoéthers et des amides disubstitués correspondants, constate que dans les deux séries, l'iminoéther et l'amide primaire ont sensiblement la même couleur. Il est ainsi également conduit à attribuer à l'amide primaire la structure d'un iminoalcool.

L'étude de l'absorption d'acétamides mono et disubstituées (étude déja terminée lorsque nous avons eu connaissance du travail précédent) nous a conduit à des conclusions analogues.

D'après la forme et la position de leur courbe d'absorption toutes les amides $CH^3.CO.NH.Ar$ ($Ar = C^6H^5$, ortho $C^6H^4.CH^3$, para $C^6H^4.CH^3$) ont la même constitution. De même toutes les amides $CH^3.CO.N{<}^{Ar}_{CH^3}$ ont une couleur qui correspond à une même structure. Mais si l'on compare, pour un même radical Ar, l'absorption d'une amide monosubstituée et d'une amide disubstituée, on constate une différence qui révèle une différence de structure.

Signalons enfin que dans la série des amides $CH^3.(CH^2)^n.CONH^2$ l'absorption varie de façon très notable suivant le solvant (Mme RAMART et Mme GRUMEZ, séance du 9 décembre 1932).

En résumé. — Les faits précédents permettent de considérer qu'à l'état liquide ou dissous les amides primaires et les amides monosubstituées sont à l'état d'équilibre sous les deux formes amide et iminoalcool. La proportion des formes présentes étant sous la dépendance du radical auquel le groupe fonctionnel se trouve lié, de la nature du radical fixé sur l'atome d'N pour les amides monosubstituées, du solvant et éventuellement de la température (selon la loi de Gibbs-Van't Hoff).

Absorption dans l'ultra-violet et structure des oximes et des semicarbazones.

Mme RAMART, en son nom et en celui de Mme GRUMEZ, expose ce qui suit :

L'étude de l'absorption d'oximes de structures différentes montre que ces substances peuvent exister non seulement sous deux formes stéréochimiques mais aussi sous deux formes isomères dans lesquelles l'enchaînement des atomes qui forment les groupes fonctionnels est différent.

Avec Mme Grumez j'ai mesuré l'absorption d'un grand nombre d'oximea de mono et de trialcoylacétophénones. Nous avons constaté que toutes les oximes des monoalcoylacétophénones ont la même couleur, et que, de même, toutes les oximes des trialcoylacétophénones ont la même absorption. Mais la forme et la position des bandes sont tout à fait différentes pour l'une et pour l'autre de ces deux séries.

Cette différence de couleur est trop profonde pour tenir à une différence d'ordre stéréochimique. La présence de radicaux en α vis-à-vis du groupe fonctionnel dans les trialcoylacétophénones-oximes, ne suffit également pas à expliquer le comportement optique de ces oximes.

D'autre part la courbe d'absorption des monoalcoylacétophénones-oximes ressemble étrangement à celle d'un alcoylstyrolène, et toutes les trialcoylacétophénones oximes ont une couleur analogue à celle d'un phénylépoxyéthane.

En sorte que pour les monoalcoylacétophénones-oximes on peut admettre l'une des formules (I) et (II) qui possèdent le groupe $\overset{C^6H^5}{\underset{R}{>}}C=$:

(I) $CH^3.(CH^2)^n.CH^2 \overset{C^6H^5}{>} C{=}N.OH$ (II) $CH^3.(CH^2)^n.CH \overset{C^6H^5}{\geqslant} C.NH.OH$

(Beckmann, Hantzsch, Werner) (Mme P. Ralkowa)

Pour les trialcoylacétophénones-oximes la formule iso-oxime de Beckmann convient très bien :

$$\overset{C^6H^5}{\underset{(R)^3.C}{>}}C \overset{\quad NH}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}$$

Transformation des sucres en milieu ammoniacal.

Continuant l'étude des transformations des sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire, M. J. Parrod rappelle l'intérêt biologique de ces recherches et signale la formation de méthyl-4-imidazol quand on traite le lévulose par l'ammoniaque seule ou additionnée d'un hydroxyde (Ca, Fe^{II}, Fe^{III}, Mn), à l'abri de l'air. Avec Mn se forme aussi l'hydroxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol.

Dans un courant d'air, on obtient le méthyl-4-imidazol (Ca) et l'hydroxyméthyl-4-imidazol (pas de métal, Fe^{II}, Fe^{III}, Mn).

Transpositions moléculaires par raccourcissement de cycle.

M. Tiffeneau expose que l'isomérisation de l'oxyde de 1.3-méthylcyclohexène et la déshalogénation de l'iodhydrine dérivée du même carbure conduisent à la même forme intermédiaire, celle-ci se transformant dans les deux cas en méthylcyclopentylformaldéhyde par raccourcissement du cycle et, en outre, dans le cas de l'oxyde, en *p*-méthylcyclohexanone par migration de H.

Par contre l'isomérisation de l'oxyde de 1.1-méthylcyclohexène conduit à une forme intermédiaire qui est différente de celle fournie par la déshalogénation de l'iodhydrine dérivée du même carbure;

ces deux formes intermédiaires se transforment, en partie, en la même orthométhylcyclohexanone par migration de H et, en partie, en deux produits différents résultant d'un raccourcissement du cycle, le 1.1-méthylcyclopentylformaldéhyde dans le premier cas e l'acétylcyclopentane dans le second.

M. TIFFENEAU rappelle que des réactions transpositrices analogues ont été publiées dans ces dernières années notamment dans l'action des organomagnésiens sur les chlorocétones hydrocycliques ainsi que sur les halohydrines hydrocycliques et même sur les oxydes d'éthylène (Godchot, Mme Perlin-Borrrel, Vavon). Toutes ces réactions peuvent être logiquement interprétées non seulement à la lumière des faits ci-dessus, mais aussi en envisageant les réactions publiées par M. Tiffeneau en 1902 concernant l'action de C^6H^5MgBr sur la chloracétone donnant lieu soit à la chlorhydrine non transposée si on opère sans évaporation de l'éther, soit à la phénylacétone par migration du phényle si on évapore l'éther. Dans cette dernière réaction comme dans celles de Bouveault (1906) et dans celles de Godchot et Bedos (1926) le radical du dérivé magnésien prend bien la place de l'halogène mais non point directement et seulement après migration.

Remarques sur le salicylate percérique.

M. BOUGAULT présente un travail de M. A. FOUCHET sur le salicylate percérique de M. Lortie. D'après les analyses de M. A. Fouchet, ce salicylate percérique ne serait qu'un mélange de carbonate céreux avec une trace d'acide salicylique et un peu de matière colorante brunâtre provenant de l'oxydation de l'acide salicylique au cours de la préparation.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 7 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. MONDAIN-MONVAL, *Vice-Président.*

Contribution à l'étude de l'introduction de groupes amines dans la cellulose du coton.

M. E. RIESZ, en traitant d'une façon générale les possibilités d'introduire le groupe amino dans la cellulose, expose les résultats de ses recherches personnelles, qui sont relatives à l'estérification de la cellulose du coton au moyen du trichlorure de l'acide aminobenzènetrisulfonique et qu'il compare avec ceux résultant de l'action du chlorure de l'acide *p*-toluènesulfonique. Les dosages de soufre et d'azote montrent que le trichlorure permet d'estérifier trois fois plus de restes $C^6H^{10}O^5$ que dans les mêmes conditions le monosulfochlorure de toluène. La fibre cellulosique ainsi estérifiée est diazotable et se copule avec les termes de copulation les plus variés ; elle n'a par contre aucune affinité pour les colorants acides.

Contribution à l'étude de l'acide 1.2.4-diazonaphtolsulfonique.

M. M. BATTEGAY, au nom de M. P. KIENZLE et au sien, expose ce qui suit :

Les auteurs poursuivent leur étude sur la sulfonation du composé diazoïque dérivé de l'acide 1.2.4-aminonaphtolsulfonique (ce *Bull.*, t. **49**, p. 716, 1931) et décrivent les résultats obtenus avec la chlorhydrine sulfurique, qui fournit, à côté d'un sulfochlorure et d'un composé désulfoné et chloré, en quantité dominante un diazooxyde disulfoné. Ce dernier est identique avec le dérivé sulfoné obtenu par ailleurs au moyen de l'oléum à 40 0/0.

L'identification de ce diazooxyde disulfoné a conduit à l'acide 2-naphtol-4.6-disulfonique encore inconnu, dont les propriétés sont comparées avec celles de ses isomères.

La résistivité électrique de l'eau de pluie à Mulhouse.

M. E. BANDERET, en déterminant la résistivité de l'eau de pluie dans une ville industrielle, a trouvé des valeurs variant entre 13000 ohms/cm cm^2 (après une période sans pluie) et 90000 ohms (pendant de fortes pluies). La variation de la résistivité avec la température indique un coefficient thermique de 2,5 0/0 en moyenne. A partir d'une certaine température — entre 30° et 50° selon les échantillons recueillis — ce coefficient diminue souvent brusquement à 1,5 0/0 environ. La courbe résistivité-température accuse un coude. En refroidissant l'eau on trouve des points qui restent sur la seconde courbe au faible coefficient thermique.

Sur les aldéhydes-diéthers.

MM. J. LICHTENBERGER et M. NAFTALI exposent ce qui suit :

A l'occasion d'une étude sur l'éthyl-2-hexènal-2.1 (α-éthyl-β-*n*-propylacroléïne), les dérivés dibromé et dichloré d'addition ont été préparés par action directe de l'halogène. Le dérivé dibromé est instable et ne peut être ni purifié ni conservé, se résinifiant en quelques heures avec perte de BrH ; le dérivé dichloré C^3H^7.CHCl.(C^2H^5).CCl.CHO est stable et se conserve sans altération ; huile Eb_{13} : 93-97°. Sous l'action des alcoolates de sodium, ce dérivé dichloré conduit régulièrement aux aldéhydes-diéthers de forme : C^3H^7.CH(OR)C^2H^5>C(OR).CHO ; les dérivés préparés jusqu'ici sont ceux pour lesquels R=CH^3 (huile Eb_{13} : 87°) ; R=C^2H^5 (huile Eb_4 : 76-79°) R=*n*-C^4H^9, et R=C^6H^5 (huiles déc. à la distillation sous 1 mm. de Hg). Ces produits sont des liquides incolores stables, présentant les caractères aldéhydiques, et d'une odeur fortement anisée très différente de l'odeur fruitée de l'aldéhyde de départ. L'influence de la nature de l'alcool sur l'odeur sera ultérieurement examinée à la suite de la mise en jeu d'autres alcools.

Par analogie, l'action des alcoolates a été appliquée au dérivé dichloré du crotonaldéhyde : CH^3.CHCl.CHCl.CHO, acétalisé ou non, mais n'a conduit qu'au dérivé non saturé résultant de la perte de

ClH aux dépens des carbones 2 et 3. L'attitude de l'acroléine et de l'aldéhyde cinnamique dans les mêmes conditions est en cours d'étude; d'autres aldéhydes ou cétones non saturés seront examinés par la suite.

Sur la tribenzyltriméthylènetriamine.

M. J. Lichtenberger expose ce qui suit :

La tribenzyltriméthylènetriamine $(C^6H^5.CH^2.N=CH^2)^3$ a été préparée par Henry (*Bull. Soc. chim. Belg.* [3], t. **29**, p. 23; 1895) par action du formaldéhyde sur la benzylamine et décrite par lui comme un solide cristallisé F. 43°; par la même voie, Ingold et Schoppee (*Journ. Chem. Soc. Lond.*, p. 1199; 1929) l'obtiennent également en cristaux F. 48°, tandis que tout récemment, Graymore (*Journ. Chem. Soc. Lond.*, p. 1353; 1932) la décrit comme une huile bouillant à 240°. L'auteur, ayant préparé cette même base par action du sulfate de méthylène sur la benzylamine (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **51**, p. 1103; 1932) confirme qu'il s'agit bien d'un solide F. 48° (corr.) cristallisant dans l'alcool en beaux cristaux prismatiques durs pouvant atteindre 1 à 2 cm, bouillant à 240-245° avec faible décomposition.

On rencontre, par ailleurs, dans la littérature mention de produits huileux analogues, signalés par Delépine (*Bull. Soc. Chim.* [3], t. **17**, p. 294-295; 1897) comme terme intermédiaire dans l'hydrolyse en milieu chlorhydrique et alcoolique du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine; puis par Hock (D. R. P. 139394; 1902) dans la décomposition thermique d'une dibenzylpentaméthylènetétramine. résultant elle-même de la destruction en milieu fortement alcalin du même sel d'ammonium quaternaire; enfin par Naugatuck Chem. C° (*Chem. Zentralblatt*, t. **II**, p. 2500; 1926) dans l'hydrolyse de ce sel en milieu aqueux et sous pression. Il a été établi que ces divers produits se confondent tous avec la base précitée et peuvent, quel que soit leur mode d'obtention, être obtenus sous la forme bien cristallisée fondant à 48°. La comparaison a été assurée par la préparation de l'iodhydrate du diiodure de cette base $(C^6H^5.CH^2.N=CH^2)^3$, I^2, IH, cristaux rouges F. 106° (alcool), du picrate $(C^6H^5.CH^2.N=CH^2)^3$, $C^6H^3N^3O^7$, cristaux jaunes F. 190-200° (alcool) avec déflagration et déc., et de quelques autres sels simples ou complexes.

Sur un antimonio-oxyisobutyrate de sodium cristallisé.

MM. Volmar et Duquenois, continuant les recherches de MM. Volmar et Betz sur la constitution des émétiques, ont préparé à l'état cristallisé un émétique dérivé de l'acide -oxyisobutyrique, et dont l'analyse correspond à la formule :

$$\begin{matrix} CO^2Na \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>C.O.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Sb}}.O.C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO^2H \\ (CH^3)^2 \end{matrix}, \quad 2H^2O$$

La cryoscopie dans le phénol fondu, du produit desséché, s'accorde avec le poids moléculaire théorique.

Ils ont étudié comme précédemment :

1° L'influence sur la fixation de l'acide antimonieux des proportions d'acide libre et de sel alcalin en présence. La courbe présente un maximum très net pour le mélange équimoléculaire. La fixation est supérieure à celle obtenue dans les mêmes conditions avec des solutions isomoléculaires d'acide lactique et de lactate. Pour le sel neutre elle est pratiquement négligeable. Par contre, pour l'acide seul, la fixation est assez importante.

2° La fixation d'acide antimonieux en fonction du temps sur un mélange équimoléculaire de sel sodique et d'acide libre. La courbe, asymptotique à l'axe des temps, est une courbe d'éthérification analogue à celle obtenue avec l'acide lactique, mais la limite est atteinte dans un temps beaucoup plus court.

Ils ont enfin étudié quelques propriétés du sel sodique et ont réussi la préparation du sel potassique cristallisé, mais en trop petite quantité à l'état de pureté pour pouvoir en faire une analyse complète.

Les auteurs se proposent de continuer ces recherches sur la fixation de SbO^2H sur les acides-alcools de types divers.

Sur quelques composés de l'uranium.

M. R. Flatt, en son nom et au nom de M. W. Hess expose ce qui suit :

L'indication qu'on trouve dans la littérature que l'uranium peut former des composés dans lesquels il est bivalent, est erronée. Le seul composé de cette série de dérivés qui ait été décrit, est le sulfure SU qu'Alibegoff (*Ann. Chem.*, t. **233**, p. 117, 1886) croyait avoir obtenu par réduction au rouge du sulfure S^3U^2 par l'hydrogène. Répétant les expériences d'Alibegoff, en opérant avec de l'hydrogène débarrassé de toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau, les auteurs ont constaté que le S^3U^2 n'est point réduit en SU et que, par conséquent, ce dernier composé n'existe pas. L'appareil qui a servi à cette étude est entièrement en verre, avec des joints à mercure, car il a été observé que les faibles quantités d'oxygène qui diffusent à travers les bouchons en caoutchouc, suffisent pour transformer le sulfure d'uranium en oxyde, ce qui semble être la cause des résultats erronés d'Alibegoff.

Le fluorure uraneux F^4U, remarquable par sa très faible solubilité dans l'eau, forme avec les fluorures solubles des complexes qui appartiennent aux types UF^5M_I et $UF^6M_I^2$. Ces composés, dont plusieurs ont été décrits, sont tous très peu solubles dans l'eau. On les obtient facilement par réduction photolytique des solutions contenant un sel d'uranyle, un fluorure soluble et de l'alcool.

Il a été observé que la photolyse est complètement arrêtée quand on ajoute une faible quantité d'un sel thalleux qui agit comme dépolarisant.

Recherches sur le cyanure de magnésium.

Ce cyanure n'ayant pas encore été décrit, MM. A. PERRET et R. PERROT se sont proposés de le préparer dans l'intention d'isoler un corps pur pouvant servir de matière première pour l'étude de l'équilibre existant entre les éléments Mg, C et N. Les recherches bibliographiques mettent en évidence son instabilité dans le cas de la dégradation thermique du $Fe(CN)^6Mg^2$ où la formation de nitrure a été observée par simple chauffage au-dessus de 200°. Nous avons constaté que cette décomposition est accompagnée de la formation transitoire de cyanamide. D'autre part, le chauffage de mélanges de Cl^2Mg avec CNNa ne donnê jamais entre 400° et 600° d'autre composé saisissable que N^2Mg^3. Pour obtenir le cyanure, nous avons essayé l'action de l'acide cyanhydrique anhydre mélangé de benzène sur les copeaux de métal amalgamé superficiellement par le bromure mercurique. Une réaction très vive se produit donnant un produit blanc en paillettes présentant une teneur de 60 à 70 0/0 en $(CN)^2Mg$, mais accompagné de méthylamine et de produits provenant de l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique. Malgré ces impuretés, éliminables du reste, en grande partie, par chauffage sous vide, ce produit présente l'évolution caractéristique attendue. Le composé $(CN)^2Mg$ est instable au-dessus de 250° et se transforme lentement en nitrure en passant transitoirement par la forme cyanamide.

Action de quelques combinaisons halogénées sur les iodures alcalins.

MM. A. PERRET, R. PERROT et J. SCRIVENER communiquent ce qui suit :

Les iodure et bromure de cyanogène en solution chloroformique mettent en liberté instantanément l'iode des solutions acides d'iodures alcalins. Ces combinaisons halogénées libérant 2 valences d'iode par molécule peuvent être dosées par titrage au thiosulfate de sodium.

Le chlorure de cyanogène se comporte différemment. Son action est lente et semble être limitée. Avec la solution acétonique d'iodure de sodium, le rendement en iode ne dépasse guère 81 0/0. Dans ces mêmes conditions, à la température ordinaire, le phosgène met en liberté 2 valences grammes d'iode et est transformé en oxyde de carbone. Le chlorure de benzoyle se comporte également comme un oxydant, mais on n'obtient qu'un taux de transformation atteignant 44 0/0. Par contre, le chlorure de l'acide phénylsulfonique, dissous dans l'eau par addition d'acétone, oxyde en présence de thiosulfate l'anion iodure suivant le schéma :

$$C^6H^5-SO^2Cl + 2\,IK \rightarrow C^6H^5-SO^2K + ClK + I^2$$

avec un rendement de 80 0/0. Le manquant est à attribuer à la réaction d'hydrolyse qui s'effectue parallèlement à cette oxydation.

Oxydation directe de l'acétylène par l'air.

Poursuivant les recherches déjà effectuées par l'un d'entre eux sur l'oxydation directe par l'air des hydrocarbures saturés à des températures relativement basses, comprises entre 200° et 300° (*Ann. de Chimie*, t. **15**, p. 309 ; 1931). MM. P. MONDAIN-MONVAL et R. WELLARD ont étudié les phénomènes présentés par des mélanges eu toutes proportions d'acétylène et d'air chauffés à volume constant dans une ampoule en verre d'Iéna reliée à un manomètre à mercure. Les phénomènes observés sont très différents suivant les vitesses de chauffe. Avec une vitesse élevée, on obtient, pour une gamme très étendue de concentrations, une inflammation spontanée accompagnée d'une violente explosion à des températures d'autant plus élevées que la teneur en air est elle-même plus considérable. Pour un chauffage plus lent, la zone d'inflammation spontanée est moins étendue. En dehors de cette zone, on observe sur les courbes représentatives des pressions en fonction des températures, l'apparition d'une baisse de pression accusant une diminution du nombre de molécules, à des températures de beaucoup inférieures à celle qui accompagne la polymérisation de l'acétylène. Ces températures sont d'ailleurs celles auxquelles se produit l'explosion spontanée lorsque la vitesse de chauffe et la concentration du mélange s'y prêtent. Avec des chauffages très lents, il n'a pas été observé d'inflammation spontanée pour toute la gamme des concentrations, mais seulement une baisse de pression plus accentuée encore que précédemment, à des températures d'autant plus élevées que la teneur en air est plus considérable. Cette baisse de pression est accompagnée d'une émission de radiations lumineuses visibles seulement dans la plus profonde obscurité et de la formation d'une substance huileuse à réaction oxydante sur l'iodure de potassium. Les recherches en cours tendent à rapprocher ces résultats de ceux obtenus précédemment au cours de l'étude de l'oxydation des hydrocarbures saturés.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. JUILLARD, *Président.*

Étude du système p-chlorotoluène-acide benzoïque.

M. CHAPAS présente, relativement au système : *p*-chlorotoluène-acide benzoïque, des résultats expérimentaux qui complètent son étude thermodynamique. La détermination de la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans ce solvant et la mesure de sa chaleur de dissolution permettait de conclure à la validité de l'équation de Le Chatelier et Schröder exprimant l'influence de la température sur la solubilité, si l'on admet que l'acide benzoïque se trouve, en solu-

tion, à l'état de molécules doubles. Cette hypothèse devait être soumise au contrôle de l'expérience.

La constante cryoscopique du *p*-chlorotoluène a été déterminée sur des solutions diluées de chlorobenzène. Le choix de ce composé comme corps dissous est justifié par sa parenté avec le solvant : l'application des lois des solutions idéales est plus exacte qu'avec deux corps de constitutions très différentes. La valeur extrapolée pour une concentration nulle est égale à 6,4. L'abaissement du point de congélation produit par l'acide benzoïque a été déterminé à diverses concentrations : on obtient constamment une masse moléculaire très voisine de 244 correspondant à $(C^6H^5.CO^2H)^2$. On observe encore ce résultat à la température d'eutexie du système étudié : 6°45, correspondant à la concentration : 4,25 g. d'acide pour 100 g. de solvant.

Les expériences décrites constituent une vérification complète de l'équation de Le Chatelier et Schröder dans un cas où elle semblait inexacte, si l'on ne tenait pas compte de l'association des molécules dissoutes.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Influence de la température sur les phénomènes d'inertie chimique.

MM. Lemarchands et Jacob expliquent la cessation de l'inertie chimique quand la température croît et atteint une valeur déterminée : ils remarquent que l'émission par les corps solides (corps adsorbant et film formé) d'une vapeur, dont la tension croît avec la température, facilite grandement la réaction. Si on mesure la facilité avec laquelle elle s'effectue par la température de cessation de l'inertie, on peut admettre que cette température θ sera, en première approximation, proportionnelle aux températures d'ébullition respectives T_1 et T_2 des deux corps qui se volatilisent (sous la pression atmosphérique) : $\theta = KT_1T_2$. Pour l'aluminium et le chlore. θ, T_1, T_2 sont bien connus : on peut donc calculer K. Appliquée au cas de l'action d'autres éléments sur le chlore, cette formule s'est trouvée en excellent accord avec les déterminations expérimentales antérieures ou effectuées par les auteurs sur le sodium, le magnésium, le calcium, l'étain et le fer.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. Mousseron, *Président.*

Election du Bureau pour 1933. Sont élus :

Président.....	M[lle] Cauquil.
Vice-Présidents.....	MM. Monnier, Jaulmes.
Secrétaire.....	M. Vièles.
Secrétaire-adjoint.....	M. Janssens.

Décomposition de l'acide hyposulfureux en solution étendue à la température de l'ébullition.

M. E. CARRIÈRE, au nom de Mlle CARLINI, comme au sien, expose que de l'acide hyposulfureux en solution $S^2O^3H^2$ 1/50 mol./g. engendré par réaction de quantités correspondantes de $S^2O^3Na^2$ et de ClH a été soumis à la décomposition à l'ébullition.

Le SO^2 libéré est reçu dans une solution titrée d'iode.

D'autre part dans le liquide résiduel on dose l'acide sulfureux, l'acidité restante, l'acide pentathionique, le soufre. L'ensemble de ces déterminations a conduit à représenter la décomposition de l'acide hyposulfureux par l'équation :

$$21\,S^2O^3H^2 = 17\,SO^2 + 19\,S + SO^4H^2 + S^5O^6H^2 + 19\,H^2O$$

La solution résiduelle étant exactement neutralisée est soumise à la concentration par chauffage. On observe que $S^5O^6Na^2$ subit une hydrolyse engendrant $S^2O^3Na^2$ et $S^2O^3H^2$ conformément à l'équation :

$$2\,S^5O^6Na^2 + 3\,H^2O = 2\,S^2O^3Na^2 + 3\,S^2O^3H^2$$

La neutralité est maintenue au cours de la concentration.

Des dosages d'acidité et de $S^2O^3Na^2$ concordent avec cette réaction d'hydrolyse.

L'étude cinétique de la décomposition de $S^2O^3H^2$ à l'ébullition montre que cette décomposition est, au point de vue cinétique, monomoléculaire autocatalytique.

M. Jablczinski et Mme Z. Warszawska Rytel (*Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 409) étaient déjà arrivés à cette même conclusion par une méthode et dans des conditions différentes.

Recherches dans la série cycloheptanique.

M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL communiquent ce qui suit :

Par action de CH^3MgI sur l'éther méthylique de l'acide cyclo-heptanol-1-carbonique-1 (Eb_{11} : 117-118°; F 24°; $d = 1{,}07$; $n_D^{16} = 1{,}4688$), on obtient le diméthyl-hexaméthylène-glycol (isopropyl-cyclohexylpinacone) :

```
CH².CH².CH²\         /CH³
|           >C — C<
CH².CH².CH²/  |    |  \CH³
              OH   OH
```

(Eb_7 : 128-130°, F. 45°).

Ce glycol, soumis à la déshydratation, soit par l'acide oxalique à 135-140°, soit par SO^4H^2 concentré à 0° fournit presque exclusivement un carbure diéthylénique, $C^{10}H^{16}$, liquide à odeur terpénique (Eb_7 : 68° et Eb_{760} : 188-190° ; $d_{16} = 0{,}8868$; $n_D^{16} = 1{,}4948$; R.M. trouvée : 45,68. Calculée pour $C^{10}H^{16}$: $2\overline{|} = 45{,}24$). A côté de ce carbure, il ne se forme qu'une très petite quantité d'un mélange de cétones (sans

doute méthyl- acétyl-cycloheptane + 2.2-diméthylcyclooctanone) qu'il n'a pas été possible pour l'instant de séparer et d'identifier avec certitude.

Recherches dans la série cyclooctanique.

M. Godchot et Mlle Cauquil ont poursuivi leurs recherches dans la série cyclooctanique en méthylant l'α-méthylcyclooctanone (déjà décrite par eux, ce *Bull.* 1931, t. **49**, p. 852) par action de CH^3I sur cette cétone sodée à l'aide de NH^2Na. Ils ont obtenu presque uniquement de l'α.α-diméthylcyclooctanone, liquide (Eb_{12}: 88-90°; $d_{14}=0,9348$; $n_D^{14}=1.4663$; R. M. trouvée=45,63 ; calculée par $C^{10}H^{18}O=46,19$). Cette cétone diméthylée, réduite par l'alcool absolu et le sodium, fournit l'α.α-diméthylcyclooctanol (Eb_6 : 91°-92° ; $d_{20}=0$ 9540 ; $n_D^{20}=$ 1,4798 ; R. M. trouvée 47,30 ; calculée pour $C^{10}H^{20}O=47,69$. Phtalate acide, F. 112-113°, phényluréthane, F. 147°).

L'α-méthylcyclooctanone, réduite par l'alcool et le sodium, fournit l'α-méthylcyclooctanol probablement *trans* (Eb_{15} : 103-104° ; $d_{20°5}=$ 0,923 ; $n_D^{20}=1,4808$; R. M. trouvée 42,38, calculée pour $C^9H^{18}O=43,09$. Phtalate acide. F. 119-120° ; Phényluréthane. F. 154°) tandis que, réduite par la méthode catalytique au platine, elle donne l'isomère probablement *cis* (Eb_{16} : 100-101° ; $d_{21}=0,9400$; $n_D^{21}=1,475$; R. M. trouvée : 42,52 ; R. M. calculée pour $C^9H^{18}O=43,09$ Phtalate acide 104°. Phényluréthane F. 137°).

Enfin par action de CO^2 sur le bromure de cyclooctylmagnésium : les auteurs obtiennent l'acide cyclooctylcarbonique liquide, à odeur assez désagréable ($d_{20}=0,9931$; $n_D^{20}=1,4779$. R. M. trouvée= 48,03 ; calculée pour $C^9H^{18}O^2=45,29$) dont le chlorure d'acide (Eb_{19} : 110°) donne avec NH^3 la cyclooctylamide (F. 191°) déjà obtenue par Ruzicka et Brügger en partant du même acide préparé par ces savants par une autre voie (*Helv. Chim. Acta.*, 1926, t. **9**, p. 408).

Sur les acides dilactyliques actifs.

MM. Godchot et M. P. Vièles ont préparé ces acides à partir de l'acide dilactylique $d+l\left(\begin{matrix}CO^2H\\CH^3\end{matrix}>CH-\right)^2O$: 1° par le dédoublement spontané déjà signalé (*Bull. Soc. Chim.* (4) 1932, t. **51**, p. 589) de sa diamide ; 2° par cristallisation fractionnée des sels d'alcaloïdes

1° Au-dessus de 20°,4 C et en solution aqueuse le mélange inactif d'amides $d+l$ présente le phénomène du dédoublement spontané, dont l'étude physico-chimique en cours sera donnée prochainement par l'un des auteurs. Les conditions de température et de concentration à réaliser pour obtenir par accroissement de germes d et l des quantités notables de produits actifs ont été déterminées ;

2° La brucine déjà essayée par Jungfleisch et Godchot (C. R. 1907, t. **145**, p. 73 et 1912, t. **155**, p. 801) et la strychnine ont été utilisées, ce dernier alcaloïde donnant les meilleurs résultats. Le sel de strychnine de l'acide droit se dépose le premier, on extrait des queues de cristallisation le sel d'acide gauche. Séparation assez

pénible conduisant difficilement aux acides actifs purs par suite de la faible différence de solubilité des deux sels.

Ces sels ont été identifiés avec les dilactylates *d* et *l* préparés à partir des acides actifs obtenus par la première méthode ; *d*-dilactylate de strychnine :

$$|\alpha_{5461}| = -4^{\circ},34 \quad \frac{|\alpha_{4358}|}{|\alpha_{5461}|} = 3,27$$

l-dilactylate de strychnine :

$$|\alpha_{5461}| = -56^{\circ},09 \quad \frac{|\alpha_{4358}|}{|\alpha_{5461}|} = 1,76$$

(pouvoirs rotatoires à 20° pour des solutions aqueuses de titre 0,055).

Sur les complexes cuivriques d'amino-cyclanols.

MM. Godchot et Mousseron indiquent que le 2-amino-cyclohexanol racémique préparé par action de NH^3 sur l'époxycyclohexane, est susceptible de fournir par action de SO^4Cu ou de $(HO)^2Cu$, un complexe cuivrique fortement coloré en bleu et ne précipitant pas par HOK.

Après examen analytique [Cu 0/0, 21,24 ; N 0/0, 9,40], les auteurs ont pensé pouvoir attribuer à ce corps la formule suivante, rappelant la structure établie pour les complexes dérivant des amino-acides :

```
—HC.NH²      H²N.CH—
  |    ·.  .·    |
—HC—O—Cu—O—CH—
```

Le complexe cuivrique du 2-amino-cyclohexanol *l*. ($\alpha_{436} = -61°15$) a été également préparé, il cristallise avec $1,5H^2O$ et possède un pouvoir rotatoire élevé et de signe inverse ($\alpha_{436} = +320°$).

Le méthyl 1-amino-3-cyclohexanol-4 fournit un complexe cuivrique, tandis que le 2 éthyl-aminocyclohexanol n'en donne pas, prouvant ainsi que, dans la formation de tels complexes, il est nécessaire que la fonction amine soit primaire.

D'autre part, le 2-amino-cyclopentanol, obtenu par nous par action de NH^3 sur l'époxycyclopentane, ne conduit à aucun complexe ; or il doit représenter la forme *trans* (le glycol correspondant est *trans*); il semble donc aussi que la structure spatiale intervienne suivant le rapprochement des fonctions OH et NH^2.

Mais pourquoi le 2-amino-cyclohexanol, qui doit être *trans*, donne-t-il un complexe cuivrique ? Pour expliquer cette anomalie apparente, il faut sans doute invoquer la théorie de Sachse-Mohr (configuration multiplanaire), les fonctions OH et NH^2 pouvant alors dans ce cas se rapprocher et fournir un complexe même avec le dérivé *trans*.

Mildiou, vin et cuivre.

M. Fonzes-Diacon communique ce qui suit :

Une attaque de mildiou des plus violentes qui s'est prolongée pendant le printemps et l'été de 1932 a obligé les viticulteurs du

Midi de la France à recouvrir sans arrêt leurs vignes de bouillie cuprique.

Si bien que les raisins sont arrivés à la cuve recouvert d'une véritable cuirasse de cuivre qui, n'avait montré, hélas! que trop de défauts par lesquels s'était infiltré le dangereux champignon.

Quelle serait la qualité du vin que de telles grappes étaient appelées à fournir?

Les amateurs de bon vin ont manifesté la crainte que leur coupe ne fût empoisonnée et, j'ai dû, pour les rassurer, effectuer la recherche du cuivre dans nombre de vins provenant de vigne manifestement sursulfatée.

J'ai examiné des vins blancs rosés et rouges de diverses qualités, qualité bien inférieure d'ailleurs dans la plupart des cas, et la plus forte teneur en cuivre n'a pas dépassé 0,89 mg. n'atteignant même parfois que 0,20 mg.

En sorte que, pris à forte dose comme on sait boire le vin chez nous, les faibles quantités de cuivre introduites dans notre économie ne saurait y apporter aucun trouble.

Peut-être rendra-t-il certains de ces vins ûn peu plus sensible à la casse ferrique, mais il n'en modifiera nullement la saveur.

Ceux qui voient dans le cuivre un poison redoutable peuvent donc être pleinement rassurés au sujet de leur santé.

Les pluies surabondantes qui ont provoqué les attaques subintrantes du mildiou, ont eu un autre grave inconvénient : elles ont mobilisé dans le sol une forte proportion de potasse qui, saturant l'acidité du raisin, a diminué l'acidité fixe du vin.

Cette diminution de l'acidité fixe jointe à des degrés alcooliques plutôt misérables, rendra la circulation de certains vins de plaine parfois difficile et les forcera à se diriger plutôt vers la chaudière que vers la consommation.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Le menthoglycol et sa déshydratation; par J. DŒUVRE.

(1.10.1932.)

L'auteur examine, de nouveau, l'action de l'acide sulfurique dilué sur le citronnellal pour obtenir le menthoglycol, dont la déshydratation partielle permet d'envisager la formation du pulégol. Le menthoglycol, sous l'action du tribromure de phosphore, de l'iode ou de l'anhydride acétique, fournit soit des *p*-menthadiènes, soit de l'isopulégol.

Si l'étude de l'isopulégol (III), alcool secondaire cyclique à groupement méthylénique, a reçu un développement notable, il n'en est pas de même de son isomère, le puiégol (II), qui présente un enchaînement isopropylidénique. Ce dernier alcool peut s'obtenir par la réduction de la fonction cétone de la pulégone; mais, dans la plupart des cas, il se produit, en outre, une réduction plus avancée conduisant au menthol, et, il en résulte une difficulté sérieuse pour isoler le puiégol pur. Son obtention a cependant été indiquée par quelques auteurs (1 à 3). Nous avons pensé aboutir au même alcool en soumettant à une déshydratation ménagée le mentboglycol (I), ou *p*-menthanediol-3-8, qui, dans une première phase donnerait lieu vraisemblablement à une élimination de l'hydroxyle tertiaire de préférence à celle de l'hydroxyle secondaire. Nous avons fait agir divers agents déshydratants: Br^3P, iode à l'état de traces, anhydride acétique, et nous avons obtenu soit des hydrocarbures $C^{10}H^{16}$, soit, contrairement à notre attente, de l'isopulégol :

CH^3
|
CH
H^2C CH^2
H^2C CHOH
CH
|
$CH^3.C.CH^3$
|
OH

Menthoglycol (I)

CH^3
|
CH
H^2C CH^2
H^2C CHOH
C
||
$CH^3.C.CH^3$

Pulégol (II)

CH^3
|
CH
H^2C CH^2
H^2C CHOH
CH
|
$CH^3.C.CH^2$

Isopulégol (III)

(1) Tiemann et Schmidt, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 914.
(2) Paolini, *Atti R. Accad. Lincei*, 1919, t. **28**, II, p. 190, 236.
(3) Verley, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. **41**, p. 791.

Menthoglycol.

Le menthoglycol a été préparé, suivant la méthode de Barbier et Leser (4 à 6), par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le *d*-citronnellal. L'aldéhyde employé (7) provenait de l'essence de citronnelle de Java et avait été purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique : $d_4^{20} = 0{,}851$; $n_D^{20} = 1{,}4467$; $[\alpha]_{20}^{578} = +13°{,}45$.

300 g. de citronnellal et 400 cm³ de SO^4H^2 à 5 0/0 (20 cm³ d'acide concentré additionné d'eau) sont agités pendant 20 heures; après avoir séparé l'acide, on lave, puis neutralise par CO^3NaH, et on procède à plusieurs rectifications. On obtient finalement sous 14 mm.

1............	92°-94°	12 g.
2............	93°-148°	5
3............	148°-150°	170
4............	> 150°	90

La fraction 1 ($n_D^{13} = 1{,}4729$) est formée par de l'isopulégol et par du citronnellal existant à raison de 12 0/0 comme l'indique un dosage par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

La fraction 2 est constituée par le *menthoglycol* : c'est une matière visqueuse se présentant à l'état de surfusion et se prenant en masse par l'addition d'un cristal de menthoglycol. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, 35-45°, elle donne des cristaux fondant à 80-81°.

Une solution comprenant des poids égaux de menthoglycol et de benzène possédait les constantes suivantes : $d_4^{19} = 0{,}921$; $n_D^{19} = 1{,}4881$; $\alpha_{19}^D = +1°{,}38'$ (pour 1 dm.); tension superficielle $\gamma_{18} = 29{,}5$ dyn./cm. (méthode de pesée des gouttes avec C^6H^6 comme corps de comparaison). Il en résulte pour le menthoglycol pur : $[\alpha]_{19}^D = +3°{,}54$; et en appliquant les observations de Hammick et Andrew (8) sur le parachor des mélanges :

Parachor observé = 415;
Parachor calculé (9) = 422,7.

Quel est le mécanisme de la formation du menthoglycol? Horiuchi (6) considère qu'il se forme d'abord de l'isopulégol, puis, par fixation d'une molécule d'eau, apparaît le menthoglycol. A l'appui de cette manière de voir vient se présenter une expérience de Wallach (10) signalant avoir transformé, par agitation avec SO^4H^2 dilué, l'isopulégol en menthoglycol. Nous ne pouvons partager ce point de vue. Nous avons soumis à l'action de SO^4H^2 à

(4) Barbier et Leser, *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 1308.
(5) Dupont et Laraune, *Chimie et Industrie*, 1927, t. **16**, p. 906.
(6) Horiuchi, *Mem. Coll. Sci. Kyoto*, 1928, t. **11**, p. 171.
(7) Echantillon obligeamment offert par la maison Descollonges frères de Lyon à laquelle nous adressons nos meilleurs remerciements.
(8) Hammick et Andrew, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 754.
(9) Le parachor du groupement OH est égal à 30,4 d'après Bhatnagar et Singh, *J. Chim. phys.*, 1928, t. **25**, p. 21.
(10) Wallach, *Lieb. Ann. Chem.*, 1908, t. **360**, p. 102.

5 0/0, dans des conditions identiques à celles mentionnées précédemment dans la préparation du menthoglycol, 40 g. d'isopulégol : nous avons recueilli, sous 11 mm., à 90-91°, 36 g. de produit correspondant à l'isopulégol primitif et un résidu de distillation de 1/2 g. Puisque l'isopulégol ne s'hydrate pas, on ne peut pas le considérer comme un terme intermédiaire dans la formation du menthoglycol.

L'isopulégol, obtenu dans notre préparation, représente une quantité très faible (pour 300 g. de citronnellal environ 11 g. d'alcool); on peut supposer qu'il préexistait dans le citronnellal primitif et qu'il n'a pas été éliminé par la purification ; ou qu'il a pris naissance après cette purification, sous l'action de la lumière (11), par exemple; ou bien qu'il résulte de la déshydratation du menthoglycol. Les Etablissements Chiris (12) indiquent que ce dernier alcool ne subit pas de déshydratation sous l'influence de SO^4H^2 à 5 0/0. Nous avons, en collaboration avec V. Grignard (13), effectué — il est vrai, sur de petites quantités de produits — des essais du même genre qui donnaient, avec l'acide à 5 0/0, des résultats négatifs; tandis qu'à partir d'un acide à 10 0/0 on voit apparaître une petite portion d'isopulégol. L'action déshydratante croît avec la concentration de l'acide, à tel point que, pour une teneur de 50 0/0, d'après Horiuchi (6) et d'après nos propres observations, on obtient un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$. Les essais effectués avec l'acide à 5 0/0 ne peuvent conduire à des résultats certains que s'ils sont réalisés sur une quantité notable de menthoglycol.

En définitive, pour expliquer la formation du menthoglycol, nous sommes conduits à l'une des hypothèses suivantes : l'acide sulfurique fixe une molécule d'eau sur la double liaison éthylénique du citronnellal, puis il se produit une cyclisation; ou bien, il y a fixation d'eau sur le groupement aldéhydique pour former un hydrate qui, par cyclisation, engendre le menthoglycol. Nous accordons notre préférence à cette dernière explication; on sait, en effet, que l'acide sulfurique dilué fixe, avec une grande difficulté, une molécule d'eau sur une double liaison éthylénique, et ce résultat n'est atteint qu'en utilisant un acide de concentration élevée, comme en témoigne l'obtention du composé désigné commercialement sous le nom d'hydroxycitronnellal, ou l'hydratation du citronnellol.

Action du tribromure de phosphore.

Le menthoglycol est traité par Br^3P, employé à raison d'une seule molécule, pour réaliser, par l'intermédiaire du dérivé bromé, la formation d'une double liaison rattachée au carbone qui portait l'hydroxyle tertiaire.

59 g. de menthoglycol et 120 cm³ de CCl^4, refroidis par un mélange de glace et de sel marin, sont additionnés, lentement et en

(11) Bogert et Hasselström, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 4093.

(12) Etablissements A. Chiris, Contribution à la connaissance des huiles essentielles, p. 23, Grasse, 1929.

(13) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 270.

agitant, d'un mélange comprenant : 31 g. de Br^3P et 50 cm³ de CCl^4. Il se forme deux couches liquides. On abandonne à la température ordinaire pendant deux heures, et on porte, finalement, à 40° pendant une dizaine de minutes. Après la décomposition par de la glace et après la neutralisation par de la soude à 5 0/0, on soumet à la rectification sous pression réduite; on observe un dégagement de BrH et on obtient :

1........	Eb_{10} = 59°-70°	20 g.	
2........	Eb_{10} = 70°-150°	5 g.	(sans point fixe)
3........	Eb_{10} > 150°	7 g.	

La fraction 1, rectifiée sur le sodium, donne, sous 33 mm., entre 83-87°, 15 g. d'un liquide, dont nous avons encore séparé, pour l'examen, une portion de 10 g. : Eb_{33} : 83-85°, constituée par un on plusieurs hydrocarbures, $C^{10}H^{16}$, (*p*-menthadiènes) :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 87,9; H 0/0, 12,2; théorie pour $C^{10}H^{16}$ C 0/0, 88,2; H 0/0, 11,77.

L'indice de brome (par $BrO^3K + BrK$), calculé pour un P. M. de 136, indique, après une durée de contact de 1 h. 45 : 154 0/0 de double liaison: après 3 h. 1/2 : 174 0/0; après 7 heures : 185 0/0. Cette augmentation progressive semble résulter de la présence d'un système de deux doubles liaisons conjuguées.

Cette fraction principale bout, sous 760 mm., à 174-176° corr., et possède les constantes suivantes :

$[\alpha]_{18}^{D} = +11°,10$; $d_4^{18,7} = 0,843$; $n_C^{18,7} = 1,4811$; $n_D^{18,7} = 1,4852$ $n_F^{18,7} = 1,4960$;

d'où les résultats réfractométriques :

	R. M. C	R. M. D	R. M. F	R. M. (F-C)
Observée	45,96	46,30	47,17	1,21
Calculée pour $C^{10}H^{16}\digamma^2$....	44,98	45,24	45,87	0,80
E. M.	0,98	1,06	1,30	0,32
E. Σ.......................	0,72	0,78	0,95	36 0/0

L'exaltation de la réfraction moléculaire et celle de la dispersion moléculaire indiquent l'existence d'un système de deux doubles liaisons conjuguées.

L'échelonnement, sur plusieurs degrés, de la température de distillation résulte de la présence de plusieurs isomères, et pour en déterminer la constitution nous avons eu recours à l'oxydation par l'ozone et par le permanganate de potassium.

L'action de l'ozone a été conduite suivant une méthode décrite antérieurement (14) : la quantité d'ozone fixée s'est montrée — d'une façon approximative — très inférieure à la quantité théorique exigée par deux doubles liaisons. Dans le même ordre d'idée, Harries (15) a mentionné la difficulté rencontrée pour fixer 2 molécules

(14) GRIGNARD, DŒUVRE et ESCOURROU, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 669; DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 140.
(15) HARRIES, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 809.

d'O^3 sur un corps non saturé possédant un système conjugué, tel que le cyclohexadiène-1.3. Dans le cas qui nous occupe, l'ozonisation a indiqué :

Aldéhyde formique	2 0/0
Acide formique (CO^2 dégagé)	62 0/0
Acétone	18 0/0

En raison de la complexité du corps examiné, nous ne pouvons pas affirmer que le CO^2 dégagé provienne exclusivement de l'acide formique.

L'oxydation permanganique, en milieu acétique, a permis d'isoler une proportion d'acétone atteignant 28 0/0.

L'action de ces deux agents d'oxydation ne nous a pas fourni des résultats très nets. Toutefois, la formation d'acétone conduit à admettre l'existence du *p*-menthadiène-2.4 (8); mais, il est vraisemblable de penser à la présence simultanée du *p*-menthadiène-3.8 (9).

En résumé, le tribromure de phosphore agissant sur le menthoglycol a donné lieu, principalement, à la formation d'hydrocarbures résultant de l'élimination de 2 molécules d'eau.

Action de l'iode.

L'action déshydratante de l'iode sur les alcools a été signalée par Hibbert (16), et nous l'avons appliquée au menthoglycol. 40 g. de cet alcool, additionné de quelques décigrammes d'iode, sont distillés, au moyen d'un ballon muni d'une colonne, sous une pression de 80 mm. Après avoir séparé l'eau provenant de la déshydratation, on soumet à plusieurs rectifications qui donnent deux fractions principales :

1.	$Eb_{12} = 64°-74°$	9 g.
2.	$Eb_{10} = 88°-90°$	7 g.

La fraction 1 est constituée par des hydrocarbures, et, par une nouvelle distillation, on en isole une portion : Eb_{12} : 72-74°, qui est soumise à l'analyse : trouvé : C 0/0, 87,2; H 0/0, 11,7; théorie pour $C^{10}H^{16}$: C 0/0, 88,2; H 0/0, 11,77. Cette portion se transforme rapidement en un produit visqueux; elle comprend plusieurs menthadiènes et son étude a été laissée de côté.

La fraction 2, liquide incolore, est formée par de l'*isopulégol;* elle montre à l'analyse : C 0/0, 77,6; H 0/0, 11,7; théorie pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,9; H 0/0, 11,7. Elle présente les constantes suivantes : $d_4^{15} = 0,917$; $n_D^{15} = 1,4758$; $\alpha_{15}^D = +6°,28'$ (pour 1 dm.). L'indice d'OH, déterminé par CH^3MgI dans l'oxyde de butyle, correspond à 99 0/0.

Comme dérivé cristallisé, nous avons préparé, suivant Morgan et Pettet (17), le *p*-xénylcarbamate, $C^6H^5-C^6H^4-NH-COOC^{10}H^{17}$: on chauffe, au bain-marie, pendant 2 heures, 1 g. de la substance et

(16) Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1748.
(17) Morgan et Pettet, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1124.

1,5 g. de *p*-xénylcarbamide, $O=C=N-C^6H^4-C^6H^5$; on épuise à chaud avec de l'éther de pétrole, 50-70°, et du benzène ; on filtre et on laisse cristalliser. Par une 2e cristallisation, on obtient une substance solide fondant à 172° (bloc de Maquenne).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 78,9 ; H 0/0, 7,8 ; théorie pour $C^{23}H^{27}O^2N$: C 0/0, 79,04 ; H 0/0, 7,79.

A partir d'un échantillon d'isopulégol, provenant de la cyclisation du citronnellal par l'anhydride acétique, nous avons obtenu un *p*-xénylcarbamate fondant à 171-172°. Et le mélange de ces deux uréthanes n'a pas donné lieu à une dépression du point de fusion.

La constitutiou de la fraction, Eb_{10} : 88-90°, a été confirmée par l'ozonisation quantitative (14) et nous avons dosé :

Aldéhyde formique..............	43 0/0
Acide formique..................	50 0/0
Acétone.........................	2 0/0

Nous faisons des réserves sur le pourcentage d'acétone : la méthode d'ozonisation ne présente pas une garantie suffisante pour une teneur aussi faible.

La déshydratation, sous l'influence de l'iode, s'est produite, d'une part, sur l'hydroxyle tertiaire pour conduire à l'isopulégol, et, d'autre part, sur les deux hydroxyles pour former des *p*-menthadiènes.

Action de l'anhydride acétique.

Barbier et Leser (4), en traitant le menthoglycol par l'anhydride acétique, à 150°, ont obtenu de l'acétate d'isopulégyle, et ces observations ont été contestées par les Etablissements Chiris (12). Nous confirmons les recherches de Barbier et Leser que nous avons répétées surtout pour déterminer si le produit obtenu était effectivement de l'acétate d'isopulégyle et non pas de l'acétate de pulégyle.

40 g. de menthoglycol et 65 g. d'anhydride acétique, placés dans un ballon muni d'une colonne, sont chauffés au bain d'huile, vers 150-180°, pendant 16 heures ; de temps à autre, on fait distiller l'acide acétique ayant pris naissance ; on termine l'opération par la distillation de l'anhydride acétique en excès et par la rectification soignée du résidu, on obtient :

1. Eb_{12} 104°-105°......... 33 g.
2. $Eb_{12} > 105°$........... 10 g. (sans point fixe).

La fraction 1 est constituée par de l'*acétate d'isopulégyle* ; indice de saponification : trouvé : 282 ; théorie : 286. Elle se présente comme un liquide incolore et possède les constantes ci-après : $d_4^{15} = 0,943$; $n_D^{15} = 1,4599$; $[\alpha]_{17}^D = +2°,69$; tension superficielle (méthode de pesée des gouttes avec le benzène comme corps de comparaison) $\gamma_{17} = 29,3$ dyn./cm :

d'où :

parachor observé = 485,2
parachor calculé = 487,9

$$\frac{\text{parachor}}{\text{R.M}_D} = 8,52$$

La position de la double liaison a été déterminée par une ozonisation quantitative (14) : 2,17 g. de substance + 12 cm^3 d'acide acétique + 1 cm^3 H^2O ont donné :

Aldéhyde formique..............	45 0/0
Acide formique.................	52 0/0
Acétone........................	< 1 0/0

En résumé, soit avec l'iode, soit avec l'anhydride acétique, nous observons l'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'hydroxyle tertiaire, et il se forme une double liaison entre les carbones 8 et 9, c'est-à-dire dans une position différente de celle que faisait prévoir la règle de Sayzteff-Markownikoff. On connaît, à l'heure actuelle, beaucoup d'exemples du même genre, et cette règle, formulée il y a plus d'un demi-siècle, ne présente pas tout le caractère de généralité qui lui a été attribué pendant longtemps.

(Laboratoire de Chimie générale. Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 2. — Sur les propriétés additives des alcools secondaires α-α'-diacétyléniques; par C. K. LIANG.

(6.10.1932.)

Dans ce travail, on a étudié les propriétés des deux triples liaisons des alcools secondaires α.α'-diacétyléniques de formule générale $(RC\equiv C)^2CHOH$.

Par action des agents oxydants, ils sont coupés aux deux triples liaisons et il y a formation des acides de coupure.

Le bichlorure de mercure ne fixe qu'une molécule sur une triple liaison de ces alcools et l'hydrolyse de ces combinaisons chloromercuriques ainsi formées engendre des alcools α-acétyléniques β'-cétoniques. L'action de la potasse alcoolique, diluée, les hydrate en alcools α.α'-dicétoniques.

Par hydrogénation, à froid, en présence du palladium colloïdal, ils sont réduits simultanément en alcools éthyléniques-acétyléniques, alcools mono-éthyléniques et alcools saturés.

A. *Préparation des alcools secondaires α-α'-diacétyléniques.*

Dans la série des alcools secondaires α.α'-diacétyléniques, de formule générale $(RC\equiv C)^2CHOH$, sont seulement connus le diphénéthynylcarbinol (1) et le dipropynylcarbinol (2) qui avaient été pré-

(1) Jotsich, *J. Soc. ph. ch. R.*, 1903, t. 35, p. 1269; *Bull. Soc. Chim.*, 1905. t. 34, p. 181.

(2) Jotsich, *J. Soc. ph. ch. R.*, 1910, t. 42, p. 1490; *Bull. Soc. Chim.*, 1911, t. 10. p. 1294.

parés par Jotsitch, mais sans étudier leurs propriétés particulières. Sur le conseil de M. le Professeur Grignard et sous sa direction, nous nous sommes efforcé de préparer quelques nouveaux alcools de cette série, en vue de les étudier.

Comme matières premières, nous nous servons des hydrocarbures acétyléniques vrais, préparés par l'action de l'amidure de sodium sur des dérivés chlorés (3) résultant, soit de la réaction de Cl^5P sur des méthylcétones ou des aldéhydes, soit de la soudure de la β-épidichlorhydrine avec des magnésiens (4).

La préparation des alcools secondaires diacétyléniques consiste à préparer les organomagnésiens acétyléniques et à les faire réagir avec le formiate d'éthyle. Les organomagnésiens s'obtiennent, d'après Jotsitch (5), en faisant réagir les hydrocarbures acétyléniques vrais sur le bromure d'éthylmagnésium. Dans cette opération, il faut avoir soin d'employer toujours un excès de carbure acétylénique vrai, par rapport au bromure d'éthylmagnésium mis en œuvre, parce que le bromure d'éthylmagnésium qui n'aurait pas complètement réagi sur le carbure acétylénique vrai, réagirait sur le formiate d'éthyle dans l'opération suivante. Il suffit de faire tomber, ensuite, une molécule de formiate d'éthyle dans deux molécules de magnésien acétylénique; la réaction est bien régulière et la chaleur dégagée n'est même pas suffisante pour porter le milieu à l'ébullition. Le produit final s'obtient par le traitement habituel. Ainsi nous avons obtenu :

1. *Undécadiyne-4.7 ol-6* (dipentinyl-carbinol) : $C^{11}H^{16}O$.
$C^3H^7.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^3H^7$. Eb_{19} : 138-139° ; R^t 63 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2035 g. ; CO^2, 0,6046 g. ; H^2O, 0,1800 g. — Trouvé : C 0/0, 81,0; H 0/0, 9,8. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C 0/0, 80,49; H 0/0, 9,76 $d_4^{20} = 0,9145$; $n_D^{20} = 1,48051$. — R. M. trouvée, 50,97; R. M. calculée, 50,05.

2. *Tridécadiyne-5.8 ol-7* (dihexynyl-carbinol : $C^{13}H^{20}O$.
$C^4H^9.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^4H^9$. Eb_{15} : 155-156° ; R^t 52 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2230 g.; CO^2, 0,6651 g.; H^2O, 0,1949 g. — Trouvé : C 0/0, 81,3; H 0/0, 9,7. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C 0/0, 81,25; H 0/0, 10,42. $d_4^{19} = 0,9086$; $n_D^{19} = 1,47912$. — R. M. trouvée, 59,90; R. M. calculée, 59,25.

3. *Pentadécadiyne-6.9 ol-8* (diheptynylcarbinol) : $C^{15}H^{24}O$.
$C^5H^{11}.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^5H^{11}$. Eb_5 : 150-151°; R^t 73 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2156 g.; CO^2, 0,6431 g.; H^2O, 0,2106 g. — Trouvé : C 0/0, 81,4; H 0/0, 10,9.—Calculé pour $C^{15}H^{24}O$: C 0/0, 81,82; H 0/0, 10,91. $d_4^{18} = 0,9028$; $n_D^{18} = 1,47765$. — R. M. trouvée, 68,94; R. M. calculée, 68,46.

4. *Heptadécadiyne-7.10 ol-9* (dioctynylcarbinol) : $C^{17}H^{28}O$.
$C^6H^{13}.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^6H^{13}$. Eb_8 : 192-193°; R^t 63 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2034 g.; CO^2, 0,6107 g.; H^2O, 0,2151 g.. Trouvé : C 0/0, 81,9; H 0/0, 11,8.— Calculé pour $C^{17}H^{28}O$: C 0/0, 82,26; H 0/0, 11,29. $d_4^{22} = 0,8788$; $n_D^{22} = 1,47373$. — R. M. trouvée, 79,29; R. M. calculée 77,67.

(3) Meunier et Desparmet, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. 1, p. 342; et 1924, t. 35, p. 481; Bourguel, *C. R.*, 1923. t. 176, p. 751 et *Thèse Paris* (1925).

(4) Bert, *C. R.*, 1925. t. 180, p. 1504; et 1930, t. 191, p. 332, 378.

(5) Jotsitch, *J. Soc. ph. ch., R.*, 1902, t. 34, p. 100; *Bull. Soc. Chim.* 1902, t. 28, p. 922.

5. *Tricosadiyne-10.13 ol-12* (diundécynylcarbinol) : $C^{23}H^{40}O$.
$C^9H^{19}.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^9H^{19}$. F. 24°; R' 60 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2005 g. ; CO^2, 0,6159; H^2O, 0,2188 g. — Trouvé : C 0/0, 83,8; H 0/0, 11,9. — Calculé pour $C^{23}H^{40}O$: C 0/0, 83,13: H 0/0, 12,05. d_4^{24} = 0,8688 ; n_D^{24} = 1,47176. — R. M. trouvée : 107,2. — R. M. calculée, 105,3.

6. *Diphényl-1.5 pentadiyne-1.4 ol-3* (diphénéthynyl-carbinol) : $C^{17}H^{12}O$.

$C^6H^5.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^6H^5$. F. 69-70°; R' 62 0/0. Déjà préparé par Jotsitch (1).

Analyse. — Subst., 0,2234 g.; CO^2, 0,7158 g.; H^2O, 0,1055. — Trouvé : C 0/0, 87,4; H 0/0, 5.3. — Calculé pour $C^{17}H^{12}O$: C 0/0, 87,93; H 0/0, 5,17. — R. M. trouvée, 74,50; R. M. calculée, 71,09; E. M., 3,41.

7. *Diparacrésyl-1.5 pentadiyne-1.4 ol-3* [di-(*p*-crésyléthynyl)-carbinol] : $C^{19}H^{16}O$.
$CH^3.C^6H^4.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C^6H^4.CH^3$. F. 95-96° : R' 56 0/0.

Analyse. — Subst., 0,1956 g.; CO^2, 0,6252 g.; H^2O, 0,1134 g. — Trouvé : C 0/0, 87,2; H 0/0, 6,4. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O$: C 0/0, 87,69; H0/0, 6,16. — R. M. trouvée, 86,54; R. M. calculée, 80,30; E. M., 6.24.

8. *Dimétaxylyl-1.5 pentadiyne-1.4 ol-3* [di-(*o-p*-xylyléthynyl)-carbinol] : $C^{21}H^{20}O$.

$$\begin{matrix}(2') & CH^3 \\ (4') & CH^3\end{matrix}{>}C^6H^3.C{\equiv}C.CHOH.C{\equiv}C.C^6H^3{<}\begin{matrix}CH^3 & (2'') \\ CH^3 & (4'')\end{matrix}$$

F. 93-94° ; R' 60 0/0.

Analyse. — Subst., 0,1954 g.; CO^2, 0,6241 g.; H^2O, 0,1260. — Trouvé : C 0/0, 87,1; H 0/0, 7,2. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O$: C 0/0, 87,50; H0/0, 6,95. — R. M. trouvée, 104,32; R. M. calculée, 89,50; E. M., 14,82.

Les alcools diacétyléniques sont solides ou liquides, solubles dans presque tous les solvants organiques, solubles, à chaud, dans la ligroïne, et insolubles dans l'eau. Leurs points d'ébullition, leurs densités et leurs indices de réfraction varient régulièrement quand la condensation en carbone augmente. Mais les points de fusion des alcools aromatiques sont irréguliers ; celui du di-(métaxylyléthynyl)-carbinol (n° 8) est plus bas que celui du di-paracrésyléthynyl)-carbinol (n° 7), qui a deux groupes méthyle de moins.

La réfraction moléculaire des alcools aliphatiques, qui sont liquides, jusqu'à C^{13}, au moins, est déterminée par la formule de Lorenz et Lorentz et elle présente une exaltation insignifiante ; tandis que celle des alcools aromatiques, solides, est déterminée à l'aide de la règle des mélanges de Biot et Arago, et elle présente une exaltation très importante, de telle façon que les incréments indiqués pour ces groupements ne sont plus valables. Ainsi, le diphénéthynylcarbinol (n° 6) présente une exaltation de réfraction moléculaire de 3,41, le di-(paracrésyléthynyl)-carbinol (n° 7), une exaltation de 6,24 et le di-métaxylyléthynyl)-carbinol (n° 8), une exaltation de 14,82. D'ailleurs, Grignard et Perrichon (6) ont trouvé, pour le dimétaxylyl-diacétylène, une exaltation de réfraction molé-

(6) Grignard et Perrichon, *Ann. Chim.*, 1926, t. 5, p. 5; Perrichon, *Thèse Lyon*, 1925.

culaire de 17,75 et Tchéoufaki (7) a même trouvé pour ce corps une exaltation de 19,85. Il est probable que ces exaltations sont dues aux noyaux contigus aux triples liaisons, puisque les alcools analogues de la série aliphatique présentent une exaltation très faible. Mais quel est le rôle de la substitution de l'hydrogène du noyau par le groupe méthyle qui influence encore la réfraction moléculaire, puisque l'exaltation augmente très fortement quand croît la substitution ? Pour l'instant, nous ne connaissons pas la loi qui contrôle ces phénomènes.

Remarque. — Lorsque l'organomagnésien acétylénique n'est pas exempt de bromure d'éthylmagnésium, comme cela est arrivé dans quelques-unes de nos opérations, nous avons obtenu du diéthylcarbinol et un carbinol mono-acétylénique-éthylique. Le premier est le produit de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le formiate d'éthyle et le second est engendré par l'action simultanée du bromure d'éthylmagnésium et de l'organomagnésien acétylénique sur la même molécule de formiate d'éthyle (8). Le bromure d'éthylmagnésium réagissant plus énergiquement que le magnésien acétylénique, il est probable qu'il se fixe le premier sur le formiate d'éthyle.

Ainsi, nous avons obtenu l'octyne-4 ol-3, le décyne-4 ol-3 et l'undécyne-4 ol-3. Ce sont des liquides légèrement jaunes, brunissant moins, moins visqueux, plus légers et plus odorants que les alcools diacétyléniques correspondants.

1. *Octyne-4 ol-3* (éthyl-pentynyl-carbinol) : $C^8H^{14}O$.

$C^2H^5.CHOH.C{\equiv}C.C^3H^7$. Eb_{25} : 80-82°; Eb_{19} : 75-76°; $d_4^{20} = 0,8835$; $n_D^{20} = 1,45607$.

Analyse. — Subst., 0,1875 g.; CO^2, 0,5142 g.; H^2O, 0,1755 g. — Trouvé : C 0/0, 76,3; H 0/0, 10,4. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,19; H 0/0, 11,11.

2. *Décyne-4 ol-3* (éthyl-heptinyl-carbinol) : $C^{10}H^{18}O$.

$C^2H^5.CHOH.C{\equiv}C.C^5H^{11}$. Eb_{15} : 100-102°; $d_4^{20} = 0,8694$; $n_D^{20} = 1,45457$.

Analyse. — Subst., 0,1565 g.; CO^2, 0,4443 g.; H^2O, 0,1705 g. — Trouvé : C 0/0, 77,4; H 0/0, 12,1. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,92; H 0/0, 11,69.

3. *Undécyne-4 ol-3* (éthyl-octynyl-carbinol) : $C^{11}H^{20}O$.

$C^2H^5.CHOH.C{\equiv}C.C^6H^{13}$. Eb_8 : 120-122°; Eb_4 : 96°-97°; $d_4^{20} = 0,8624$; $n_D^{20} = 145377$.

Analyse. — Subst., 0,1870 g.; CO^2, 0,5375 g.; H^2O, 0,1975 g. — Trouvé : C 0/0, 78,4; H 0/0, 11,8. — Calculé pour $C^{11}H^{20}O$: C 0/0, 78,57; H 0/0, 11,91.

Ces alcools peuvent être, en outre, préparés par l'action du propanai sur les magnésiens acétyléniques correspondants ou les dérivés sodés des hydrocarbures acétyléniques. Mais, en préparant des alcools secondaires monoacétyléniques par le dernier procédé, Moureu et Desmots (9) ont négligé de faire cette réaction du propanai, de sorte que les trois alcools ci-dessus décrits sont nouveaux.

(7) Tchéoufaki, *Thèse Lyon*, 1928.

(8) V. Grignard et Secchi, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 515, ont montré la possibilité d'obtenir des alcools secondaires dissymétriques par ce mécanisme.

(9) Moureu et Desmots, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 366.

B. *Etude des propriétés des deux triples liaisons des alcools secondaires α–α'-diacétyléniques.*

1. *Action des agents oxydants.*

Par action du permanganate de potassium, à 6 0/0, acidifié par de l'acide sulfurique, les alcools secondaires α.α'-diacétyléniques sont coupés aux deux triples liaisons et le groupement alcoolique central est complètement oxydé en CO^2 et H^2O. Ainsi, 3 g. de diphénéthynylcarbinol donnent 2 g., environ, d'acide benzoïque et nous n'avons trouvé ni acide mésoxalique, ni acide tartronique.

Par ozonisation, les alcools diacétyléniques sont transformés en ozonides qui, par action de l'eau, donnent les acides de coupure : l'acide du type RCOOH et l'acide tartronique. Ainsi, 3 g. de diphénéthynylcarbinol ont donné 2 g. d'acide benzoïque et un peu d'acide tartronique.

2. *Hydratation.*

Partie théorique. — Les alcools diacétyléniques sont, théoriquement, susceptibles de fixer une ou deux molécules d'eau, sous l'influence des agents hydratants, tels que l'acide sulfurique, les sels mercuriques, les alcalis, en donnant naissance à des alcools cétoniques mono-acétyléniques ou à des alcools dicétoniques. Dans le cas où il y a fixation d'une molécule d'eau, nous pourrions avoir des alcools α-acétyléniques α'cétoniques, ou des alcools α-acétyléniques β'-cétoniques ; et, dans le cas où il y a fixation de deux molécules d'eau, des alcools α.α'-dicétoniques, des alcools α.β'-dicétoniques ou des alcools β.β'-dicétoniques.

Par action de l'acide sulfurique dans l'acide acétique, les alcools diacétyléniques sont détruits.

Par action du bichlorure de mercure alcoolique, à 20 0/0, ils fixent seulement une molécule de ce réactif et l'hydrolyse de ces combinaisons chloromercuriques nous a donné des alcools α-acétyléniques β-cétoniques.

Par action de la potasse alcoolique, diluée (10), ils sont hydratés en donnant naissance à des alcools α.α'-dicétoniques qui sont faiblement acides. Cette acidité est due à l'hydrogène de l'hydroxyle et exaltée par les deux carbonyles en positions α, par rapport à cet hydroxyle.

Partie expérimentale.

Hydratation par Cl^2Hg alcoolique. — 1° 10 g. de diheptynylcarbinol ont été agités, pendant 8 heures, avec 100 cm^3 de bichlorure de mercure alcoolique, à 20 0/0, et on a obtenu 12,5 g. de la combinaison chloromercurique.

Analyse. — Subst., 0,2534 g. ; ClAg, 0,1466 g. — Trouvé : Cl 0/0, 14,3. — Calculé pour $C^{15}H^{24}OCl^2Hg$: Cl 0/0, 14,42.

(10) Moureu et Delange, *C. R.*, 1900, t. 132, p. 1121.

6 g. de cette combinaison sont traités par de l'acide chlorhydrique, à 15 0/0, à l'ébullition, pendant 4 heures; il se dépose un peu de mercure au fond du ballon. Par épuisement à l'éther, on n'a extrait qu'une résine incristallisable. Un autre traitement de 6 g. de la même substance par l'acide oxalique, à 20 0/0, n'a pas donné de résultat, non plus.

2° 10 g. de di-(phénéthynyl)-carbinol sont traités par le même réactif mercurique et donnent 12 g. de combinaison chloromercurique.

Analyse. — Subst., 0,2417 g.; ClAg, 0,1422 g. — Trouvé : Cl 0/0, 14,6. — Calculé pour $C^{17}H^{12}OCl^{2}Hg$: Cl 0/0, 13,90.

10 g. de cette substance ont été traités à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique, à 15 0/0, pendant 4 heures, et nous avons obtenu 3,5 g. d'un produit jaunâtre cristallisant en aiguilles, et fondant à 96-97°. Il précipite difficilement le bichlorure de mercure.

Analyse. — Subst., 0,2035 g.; CO^{2}, 0,6054 g.; $H^{2}O$, 0,1048 g. — Trouvé : C 0/0, 81,1; H 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^{2}$: C 0/0, 81,59; H 0/0, 5,60.

Par oxydation permanganique, cette substance n'a donné que de l'acide benzoïque : il s'agit de la diphényl-1.5 pentynolone-1.3.5, $C^{6}H^{5}.C{\equiv}C.CHOHCH^{2}COC^{6}H^{5}$.

3° 10 g. de di-(métaxylyléthynyl)-carbinol sont traités par le même réactif et donnent 15 g. de combinaison chloromercurique.

Analyse. — Subst., 0,1655 g.; ClAg, 0,0825 g. — Trouvé : Cl 0/0, 12,3. — Calculé pour $C^{21}H^{20}OCl^{2}Hg$: Cl 0/0, 12,64.

Le produit de l'hydrolyse n'a pu être obtenu.

4° 5 g. de diphénéthynylcarbinol sont chauffés avec 50 cm³ de bichlorure de mercure alcoolique, à 20 0/0, pendant une heure. Le produit de la combinaison est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique à 15 0/0, et nous avons trouvé un produit fusible à 96-97° et identique à celui obtenu ci-dessus. Donc, l'hydratation par le bichlorure de mercure alcoolique, à chaud, ne fixe, aussi, qu'une molécule d'eau sur le carbinol diacétylénique, comme à froid.

Hydratation par la potasse alcolique. — 1° Selon le procédé de Moureu et Delange (10), 10 g. de diphénéthynylcarbinol sont traités par 120 cm³ de potasse alcoolique, à 12 0/0, en chauffant à reflux, pendant 12 heures. Lorsque le liquide est dilué par de l'eau, il se forme des résines, l'opération paraît être désespérée; cependant, lorsque la solution rouge, après filtration ou plutôt décantation, est neutralisée par de l'acide chlorhydrique, il se précipite une substance jaune qui cristallise dans la ligroïne et fond à 131°.

Analyse. — Subst., 0,2440 g.; CO^{2}, 0,6820 g.; $H^{2}O$, 0,1200 g. — Trouvé : C 0/0, 76,2; H 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^{3}$: C 0/0, 76,12; H 0/0, 5,97.

Ce produit ne donne, par oxydation permanganique, que de l'acide phénylacétique : il s'agit donc bien de la diphényl-1.5 pentanol-3 dione-2.4, ayant la formule $(C^{6}H^{5}CH^{2}CO)^{2}CHOH$.

2° De la même manière, 6 g. de di-(métaxylyléthynyl)-carbinol sont traités par 80 cm³ de potasse alcoolique, à 12 0/0, à l'ébullition, pendant 12 heures. Il se forme des résines lorsque la solution est diluée par de l'eau, et la solution rouge, après décantation, est

neutralisée par de l'acide chlorhydrique, le précipité formé est cristallisé dans la ligroïne. Ainsi, nous avons obtenu 2 g. de cristaux jaunes, fondant à 180°.

Analyse. — Subst., 0,2356 g.; CO^2, 0,6690 g.; H^2O, 0,1265 g. — Trouvé : C 0/0, 77,5; H 0/0, 7.7. — Calculé pour $C^{21}H^{24}O^{3}$: C 0/0, 77,78; H 0/0, 7,41.

Une oxydation permanganique de ces cristaux donne l'acide métaxylacétique (F. 102°). Ce produit a donc pour constitution : $[(CH^3)^2C^6H^3CH^2CO]^2.CHOH$ C'est le dimétaxylyl-1.5 pentanol-3 dione-2.4.

Les deux derniers produits sont solubles dans la potasse aqueuse. Cette solubilité ou acidité est probablement due aux deux carbonyles placés tous deux en position α de l'hydroxyle qui, de ce fait, est devenu acide.

3. *Hydrogénation.*

Le palladium colloïdal a été employé, dès 1905, par Paal et ses collaborateurs (11), comme catalyseur d'hydrogénation, à froid. Ce n'est que plus tard, en 1912, que Kehler et Schwartz (12) ont montré que ce catalyseur hydrogène aisément les composés acétyléniques en composés éthyléniques. Il suffit pour cela de faire passer exactement deux atomes d'hydrogène pour une triple liaison. Dans les mêmes conditions, le platine colloïdal conduit directement au composé saturé.

Tout récemment, Bourguel (13) a fait une étude plus approfondie de ce sujet. Cet auteur n'opérait pas en milieu homogène comme les chimistes allemands, il a réalisé l'hydrogénation dans un milieu hétérogène à deux phases liquides, non miscibles : la phase organique à réduire et la phase aqueuse, contenant le catalyseur supporté par de l'amidon colloïdal. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Dans l'hydrogénation catalytique, à l'aide du palladium colloïdal, à froid, il y a trois étapes distinctes : la formation d'une combinaison labile palladium-hydrogène; la formation d'une deuxième combinaison palladium-hydrogène-molécule organique; et la décomposition de la deuxième combinaison en palladium et molécule hydrogénée ;

2° L'hydrogénation des composés acétyléniques a lieu pour donner intégralement les dérivés éthyléniques avant de commencer la saturation de ces derniers.

Nous avons pensé que nos alcools diacétyléniques pourraient être hydrogénés, en répétant les expériences précédentes, en alcools diéthyléniques, corps très intéressants à étudier. Nous avons préparé le catalyseur et fait l'opération, comme Bourguel, sur le di-(paracrésyléthynyl)-carbinol et nous avons obtenu un alcool éthylénique-acétylénique, un alcool monoéthylénique et un alcool saturé. Le catalyseur est donc un peu trop actif pour les alcools

(11) PAAL, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1394; *Ber. dtsch. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2273
(12) KEHLER et SCHWARTZ, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1946.
(13) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 1443.

diacétyléniques. L'alcool est si solidement soudé à l'hydrure de palladium qu'aussitôt que la combinaison palladium-hydrogène-molécule acétylénique s'est décomposée, il se forme, tout de suite, une combinaison palladium-hydrogène-molécule éthylénique, qui donne naissance au composé saturé, avant que tout l'alcool diacétylénique soit réduit en alcool diéthylénique. En outre, l'hydrogénation des deux triples liaisons n'est pas faite en même temps. Ceci explique l'existence de l'alcool éthylénique-acétylénique et de l'alcool monoéthylénique. L'hydrogénation est trop rapide et l'alcool diéthyléniqne ne peut être obtenu.

Hydrogénation du di-(paracrésyléthynyl)-carbinol.

10 g. de di-(paracrésyléthynyl)-carbinol, dissous dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle, contenus dans un ballon clos (après élimination de l'air), sont mélangés avec 60 cm³ d'une solution de palladium colloïdal (0,5 mg. Pd par cm³). Puis on introduit lentement (une bulle par seconde) 1.800 cm³ d'hydrogène, en agitant l'appareil constamment. L'hydrogénation terminée, le mélange est épuisé par de l'éther. Les épuisements réunis et distillés, le résidu est cristallisé dans de la ligroïne, à — 10°; on obtient un mélange de deux sortes de cristaux blancs que l'on arrive à séparer en deux corps bien distincts, par plusieurs cristallisations dans la ligroïne, à la température ordinaire : l'un (I) qui est peu soluble dans la ligroïne, cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 96°; l'autre (II) qui est assez soluble dans le même solvant, à froid, cristallise en cristaux très fins qui fondent à 94°. En outre, en distillant le résidu huileux qui n'a pas cristallisé, on obtient un produit liquide brunâtre (III) qui bout à 180-182°, sous 4 mm. Celui-ci, exposé à la lumière, se transforme, à la longue, en cristaux blancs, fondant à 93° (IV).

Analyse du produit (I). — Subst., 0,1020 g.; CO^2, 0,3195 g.; H^2O, 0,0850 g. — Trouvé : C 0/0, 85,4; H 0/0, 9,3. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O$: C 0/0, 85,07; H 0/0, 9,96.

Le produit (I) ne fixe ni le brome, ni le bichlorure de mercure alcoolique. Soumis, à nouveau, à l'hydrogénation, il n'est pas modifié. Un mélange fondu de celui-ci, après l'hydrogénation, avec le produit (I) fond encore à 96°. Il s'agit donc du composé saturé : le diparacrésyl-1.5 pentanol-3 $(CH^3C^6H^4CH^2CH^2)^2CHOH$.

Analyse du produit (II). — Subst., 0,1015 g.; CO^2, 0,3240 g.; H^2O, 0,0635 g. — Trouvé : C 0/0, 87,1 ; H 0/0, 7,0. — Calculé pour $C^{19}H^{18}O$: C 0/0, 87,02 ; H 0/0, 6,87.

Fixation du brome. — Subst., 0,0750 g.; Br^2 (à 0,0145 par cm³), 4,98 cm³. — Br fixé, 3,15 atomes.

Le dosage est fait en introduisant une quantité connue de brome titré, en solution chloroformique, dans la substance (dissoute dans un peu de chloroforme), et en titrant immédiatement l'excès de brome par l'hyposulfite. Le produit fixe donc moins de brome que l'alcool diacétylénique : 3,15 atomes au lieu de 4 atomes (14).

(14) Liang, *Thèse Lyon*, 1932, p. 70.

Le produit dissous dans une solution alcoolique de bichlorure de mercure, à 20 0/0, donne, après une dizaine de jours de repos, une petite quantité de précipité. Donc, il ne réagit pas comme l'alcool diacétylénique.

De tous ces faits, on peut conclure qu'il a pour constitution : $CH^3C^6H^4CH{=}CH.CHOH.C{\equiv}CC^6H^4CH^3$, c'est le diparacrésyl-1.5 pentènyne-1.4 ol-3.

Il est difficile de déterminer la stéréoisomérie éthylénique de ce corps par suite de la faible quantité dont nous disposons. Cependant, par comparaison avec les travaux de Strauss (15), le point de fusion ne changeant pas par longue exposition à la lumière, il s'agit probablement du composé *trans*.

Analyse du liquide (III). — Subst., 0,1235 g.; CO^2, 0,3890 g.; H^2O,0,0950 g. — Trouvé : C 0/0, 85,9; H 0/0, 8,6. — Calculé pour $C^{19}H^{18}O$: C 0/0, 85,71; H 0/0, 8,27.

Fixation du brome. — Subst., 0,0960 g.; Br^2 (à 0,0145 g. par cm^3), 1,27 cm^3. — Br fixé, 0,64 atome.

Le produit réagit comme l'alcool monoéthylénique puisqu'il fixe difficilement un atome de brome et ne fixe pas le bichlorure de mercure alcoolique. Par analogie avec des composés éthyléniques étudiés par Strauss, le corps est probablement le *cis*-diparacrésyl-1.5 penténol-1.3, puiqu'il n'est pas stable à la lumière qui le transforme en un isomère cristallisé, vraisemblablement l'isomère *trans* (IV).

Analyse du produit (IV). — Subst., 0,1020 g.; CO^2. 0,3198 g.; H^2O, 0,0775 g. Trouvé : C 0/0, 85,5; H 0/0, 8,4. — Calculé pour $C^{19}H^{20}O$: C 0/0, 85,71; H 0/0, 8,27.

Le corps (IV) a bien la même composition que le corps (III); c'est donc probablement le *trans*-diparacrésyl-1.5 penténol-1.3.

Dans ce mémoire, nous ne décrivons que les résultats bien établis ; pour les études des actions du brome et de l'acide brombydrique, consulter la thèse de C. K. Liang (Lyon, 1932).

(Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 3. — Sur les propriétés alcooliques des alcools secondaires α-α′-diacétyléniques; par C. K. LIANG.

(6.10.1932.)

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés de la fonction alcool des alcools secondaires α-α′-diacétyléniques.

Ils donnent un indice d'OH qui concorde avec la théorie.

Ils sont indirectement éthérifiés en bromures, chlorures et acétates, et ils peuvent être transformés en diphényluréthanes et éthers-oxydes mixtes éthyliques-diacétyléniques.

Ils sont oxydés, par la quantité calculée d'acide chromique en solution acétique, en cétones diacétyléniques.

(15) *Ann. der Chem.*, 1905, t. **342**, p. 201-260.

L'alcoolate magnésien diacétylénique a une action réductrice sur les aldéhydes, comme les alcoolates magnésiens ordinaires, mais la cétone formée est condensée par l'alcoolate magnésien provenant de la réduction de l'aldéhyde.

I. *Indice d'OH.*

Dans le mémoire précédent, nous avons obtenu, par ozonisation de l'alcool diacétylénique, un acide du type RCOOH, et de l'acide tartronique. En outre, par dosage d'OH à l'aide de l'organozincique, réactif spécifique des hydroxyles alcooliques et acides, nous avons trouvé un indice d'OH voisin de la théorie (1). Ces résultats s'accordent bien avec la formule $(RC\equiv C)^2CHOH$.

Exemples. — Indice d'OH d'un alcool diacétylénique aliphatique, le diundécynylcarbinol :

Subst., 0,3489 g. : *t*, 15° C; H, 748 mm.; F, 360,7 mm.; *f*, 12,7 mm; Vı, 52 cm³. — Trouvé : OH 0/0, 5,3. — Calculé pour $C^{23}H^{40}O$: OH 0/0, 5,12.

Indice d'OH d'un alcool diacétylénique aromatique, le di-(métaxylyléthynyl)-carbinol :

Subst., 0,2422 g. : *t*, 20° C; H, 748 mm.; F, 442,2 mm; *f*, 17,4 mm.; V_i, 52,5 cm³. — Trouvé : OH 0/0, 5,8. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O$: OH 0/0, 5,90.

2. *Ethérification.*

Ethérification du dipentynylcarbinol par Br^3P

7 g. de dipentynylcarbinol, dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre, sont traités, dans un ballon, par 5 g. de Br^3P, mélangés de 20 cm³ d'éther anhydre, en présence de 2 g. de pyridine et en chauffant, au bain-marie, pendant 5 minutes. Il se sépare une couche huileuse jaune, au fond du ballon. Par traitement habituel, on a obtenu 2 g. d'un produit qui brunit très vite à la lumière et à l'air et qui bont à 126-127°, sous 21 mm., $d_4^{18} = 1,1657$; $n_D^{18} = 1,49170$. — R. M. trouvée, 56,49; R. M. calculée, 56,40.

Analyse. — Subst., 0,4950 g.; BrAg, 0,4175 g. — Trouvé : Br 0/0, 35,9. — Calculé pour $C^{11}H^{15}Br$: Br 0/0 35,24.

C'est donc bien le bromo-6 undécadiyne-4.7, $(C^3H^7C\equiv C)^2CHBr$.

Ethérification par $SOCl^2$, en présence de pyridine

10 g. de diheptynylcarbinol sont mélangés avec 30 g. d'éther anhydre et 5 g. de pyridine, et sur ce mélange, on fait tomber, goutte à goutte, 5,5 g. de $SOCl^2$, dissous dans 10 g. d'éther anhydre. Après traitement habituel, on a obtenu 5 g. d'un liquide bouillant à 130-133° sous 5 mm.

(1) Le dosage d'OH est fait par la méthode de Tschugaeff et Zerewitinoff, (*Ber. dtsch. ch. G.*. 1907, t. 40, p. 2023), en employant le zinc-éthyle, en solution éthérée, qui ne réagit que sur les acides et les alcools (*Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 1414).

Analyse. — Subst., 0,1736 g.; ClAg, 0,1057 g. — Trouvé : Cl 0/0, 15,1. — Calculé pour $C^{15}H^{23}Cl$: Cl 0/0, 14,88; $d_4^{19} = 0,9237$; $n_D^{19} = 1,48477$. — R. M. trouvée, 73,76. — R. M. calculée, 71,89.

C'est le chloro-8 pentadiyne-6.9, $(C^5H^{11}C{\equiv}C)^2CHCl$.

Ethérification par le chlorure d'acétyle :

8 g. de dioctynylcarbinol, dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre, sont mélangés à 10 g. de pyridine et traités par 2,5 g. de chlorure d'acétyle dilués dans l'éther anhydre. La réaction est terminée après un chauffage de 10 minutes. Après traitement habituel, on obtient 8 g. d'un liquide jaunâtre bouillant à 188-189° sous 8 mm.

Analyse. — Subst., 0,2035 g.; CO^2, 0,5840 g.; H^2O, 0,1805 g. — Trouvé : C 0/0, 78,3 ; H 0/0, 10,2. — Calculé pour $C^{19}H^{30}O^2$: C 0/0, 78,62; H 0/0, 10,35; $d_4^{26} = 0,8855$; $n_D^{26} = 1,46692$. — R. M. trouvée, 87,09. — R. M. calculée 87,06.

C'est l'acétate du dioctynylcarbinol, $(C^6H^{13}C{\equiv}C)^2CHOOCCH^3$.

Transformation du di-(paracrésyléthynyl)-carbinol en diphényluréthane.

5 g. de di-(paracrésyléthynyl)-carbinol, dissous dans 16 g. de pyridine et additionnés de 4,5 g. de chlorure de diphénylcarbamyle, sont chauffés, avec tube ascendant, dans un bain d'eau bouillante, pendant 4 heures. On verse le liquide dans l'eau, en agitant; il se dépose un précipité que l'on filtre et fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi 1 g. de diphényluréthane du di-(paracrésyléthynyl)-carbinol qui cristallise en cristaux fins, fondant à 154°.

Analyse. — Subst., 0,2035 g.; CO^2, 0,6277 g.; H^2O, 0,1005 g. — Trouvé : C 0/0, 84,1 ; H 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^{32}H^{25}O^2N$: C 0/0, 84.40; H 0/0, 5,50.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst., 0,5040; SO^4H^2 $n/10$, 10,80 cm³. — Trouvé : N 0/0, 3,0. — Calculé pour $C^{32}H^{25}O^2N$: N 0/0, 3,08.

Formation de l'éther-oxyde du dioctynylcarbinol.

On fait réagir 10 g. de dioctynylcarbinol, dilués par de l'éther anhydre, sur 3 g. d'amidure de sodium bien pulvérisé dans le même solvant. Il se forme une solution rougeâtre. La réaction est terminée par chauffage au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'ammoniac. On chasse une partie de l'éther, on ajoute 25 g. de benzène et 5 g. de bromure d'éthyle, et on chauffe pendant 4 heures, au bain-marie. On a obtenu de cette façon un liquide brunâtre, bouillant à 165-166° sous 6 mm.

Analyse. — Subst., 0,2350 g.; CO^2, 0,7095 g.; H^2O, 0,2530 g. — Trouvé : C 0/0, 82,3; H 0/0, 11,8. — Calculé pour $C^{19}H^{32}O$: C 0/0, 82,61; H 0/0, 11,59; $d_4^{22} = 0,8600$; $n_D^{22} = 1,46414$. — R. M. trouvée, 88,6. — R. M. calculée, 87,03.

Il s'agit donc de l'éther-oxyde éthylique du dioctynylcarbinol, de formule $(C^6H^{13}C{\equiv}C)^2CHOC^2H^5$. C'est l'éthoxy-9 heptadécadiyne-7.10.

3. *Oxydation des carbinols en cétones diacétyléniques.*

Les alcools secondaires diacétyléniques ne résistent pas aux oxydants forts, le permanganate, l'acide nitrique, etc., parce que ces derniers oxydent la fonction alcoolique et coupent, en même temps, la molécule aux deux triples liaisons. Mais avec un oxydant modéré, les alcools secondaires diacétyléniques peuvent être transformés en cétones diacétyléniques, sans toucher aux triples liaisons. Dupont (2) a réalisé cette oxydation sur les glycols secondaires monoacétyléniques en employant l'acide chromique en solution acétique. Dans la série aromatique, le rendement en dicétone acétylénique atteint 80 0/0; daus la série aliphatique, la méthode ne s'est pas montrée aussi bonne, l'oxydation va trop loin. Le mode opératoire consiste à faire tomber une solution acétique concentrée d'acide chromique dans une solution acétique saturée du glycol à oxyder, en refroidissant dans un bain d'eau froide, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction. Pour cet auteur, l'oxydation s'arrête à la transformation en cétone.

Nous avons essayé ce mode opératoire sur nos alcools diacétyléniques, corps certainement plus délicats que les glycols monoacétyléniques étudiés par Dupont. Pour les alcools de la série aromatique, nous avons obtenu, avec de mauvais rendements, la cétone diacétylénique et l'acide provenant de la coupure des deux triples liaisons ; pour ceux de la série aliphatique, nous avons trouvé un plus grand pourcentage de l'acide de coupure et très peu de cétone. La difficulté réside dans le fait que l'on ne sait pas bien à quel moment il faut arrêter l'opération pour éviter les produits de coupure. Nous avons pensé qu'il fallait modifier le mode opératoire précédent en traitant l'alcool diacétylénique par une quantité calculée d'acide chromique sous forme d'anhydride. L'anhydride chromique n'est jamais absolument anhydre et en le transférant de flacon en flacon pour le peser, il absorbe l'humidité de l'air, ce qui fait que la pesée n'est pas exacte. Nous avons pesé une quantité d'anhydride de 40 0/0 supérieure à la quantité théorique en pesant d'abord le flacon avec l'acide acétique et ajoutant l'anhydride aussi vite que possible. D'ailleurs, un excès d'acide chromique est nécessaire, parce que l'alcool bout toujours trop près de la cétone correspondante, et il vaut mieux éliminer la totalité de l'alcool par oxydation complète. S'il y a formation d'acide de coupure des deux triples liaisons, on s'en débarrasse par lavage à l'eau bicarbonatée. Ainsi, la distillation et la cristallisation sont beaucoup simplifiées. Nous avons essayé sur le dioctynylcarbinol et le diphénéthynylcarbinol et nous avons obtenu les cétones diacétyléniques correspondantes avec des rendements variant de 75 0/0 à 90 0/0.

Par conséquent, le processus que nous préconisons conduit aussi bien aux cétones aliphatiques qu'aux cétones aromatiques, avec de bons rendements.

(2) Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, t. 15, p. 604.

Oxydation du dioctynylcarbinol.

5 g. de dioctynylcarbinol, dissous dans 5 g. d'acide acétique, sont traités par une solution acétique d'acide chromique contenant 0,74 g. de CrO^3 (théorie : 0,672 g.) que l'on fait tomber peu à peu. Le milieu s'échauffe légèrement, devient trouble et laisse déposer une petite quantité d'un précipité noir. On jette dans trois fois son volume d'eau et une couche huileuse, jaunâtre, se sépare. On épuise par de l'éther, lave, sèche et distille. Ainsi, nous avons obtenu 4,2 g. de dioctynylcétone, qui est un liquide jaunâtre et visqueux, bouillant à 155-158°, sous 5 mm. Elle est très peu soluble dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0,2175 g.; CO^2, 0,6590 g.; H^2O, 0,2116 g. — Trouvé : C 0/0, 82,6; H 0/0, 10,8. — Calculé pour $C^{17}H^{26}O$: C 0/0. 82,93; H 0/0, 10,56; $d_4^{17} = 0{,}8869$; $n_D^{17} = 1{,}47608$, — R.M. trouvée, 77,92. — R. M. calculée, 76,73.

3 g. de dioctynylcétone sont dissous avec 2 g. de semicarbazide dans 30 cm³ d'acide acétique et sont chauffés, au bain-marie, pendant 4 heures. Il se forme des cristaux blancs fondant à 305° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0,2310 g ; CO^2 0,6012 g. : H^2O, 0,2012. — Trouvé C 0/0, 71,0; H 0/0, 9,7. — Calculé pour $C^{18}H^{29}ON^3$: C 0/0, 71,29 ; H 0/0, 9,57.
Dosage d'azote. — Subst., 0,2635 g.; SO^4H^2, $n/10$, 25,2 cm³. — Trouvé N 0/0, 13,7. — Calculé pour $C^{18}H^{29}ON^3$: N 0/0, 13,86.

Oxydation du diphénéthynylcarbinol.

7 g. de diphénéthynylcarbinol, dissous dans 25 g. d'acide acétique, sont traités par 1,1 g. d'anhydride chromique (théorie 1 g.), dissous dans 30 g. d'acide acétique cristallisable, auxquels on a ajouté une goutte d'eau. En opérant comme précédemment, nous avons trouvé une petite quantité d'acide benzoïque et 6,2 g. de diphénéthynylcétone qui cristallise, dans la ligroïne, en aiguilles jaunâtres, fondant à 64-65°. En traitant par le zinc-éthyle, il n'y a pas de dégagement gazeux. Le rendement atteint 90 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2145 g. ; CO^2, 0,6965 g. ; H^2O, 0,0853. — Trouvé : C 0/0, 88,5; H 0/0, 4,42. — Calculé pour $C^{17}H^{10}O$: C 0/0, 88,70; H 0/0, 4,35.

4. *Action réductrice des alcoolates magnésiens diacétyléniques.*

Meerwein et Schmidt (3) puis Shankland (4), ont observé l'action réductrice des alcoolates magnésiens saturés, lorsqu'ils sont traités par un aldéhyde ou une cétone. Il se forme d'abord un complexe acétal, puis il y a migration de H et, enfin, formation de la cétone :

$$R'CHO + {R \atop R}{>}CHOMgX \rightarrow R'CH{<}{OMgX \atop OCH{<}{R \atop R}} \rightarrow$$

$$R'CH^2OMgX + {R \atop R}{>}CO$$

(3) MEERWEIN et SCHMIDT, *Lieb. Ann. Chem.*, 1925, t. 444, p. 221.
(4) SHANKLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 4973.

Il suffit de chauffer le mélange à l'ébullition, dans le benzène, pendant un quart d'heure à une heure.

Nous avons pensé que les alcoolates magnésiens acétyléniques auraient un pouvoir réducteur analogue à celui des alcoolates magnésiens saturés, et nous donneraient les cétones diacétyléniques correspondantes. Nous avons essayé sur l'alcoolate magnésien du diheptynylcarbinol avec le benzaldéhyde en chauffant pendant une heure, puis pendant 20 minutes. Dans le premier essai, nous n'avons trouvé que l'alcool benzylique et pas de cétone diacétylénique, ni alcool diacétylénique, mais des résines. La formation d'alcool benzylique et l'absence d'alcool diacétylénique montrent que la réduction s'est bien faite ; mais l'absence de la cétone diacétylénique indique l'action condensante par l'alcoolate magnésien benzylique engendré par la première réaction.

Dans le second essai, en chauffant moins longtemps, nous avons trouvé le benzaldéhyde avec l'alcool benzylique et nous avons mis en évidence la formation de la cétone diacétylénique au moyen de sa semicarbazone, en traitant le liquide résidu de la distillation par la semicarbazide. Ceci nous montre que, par un chauffage de 20 minutes, la réduction n'a pas été complète et que la condensation n'est pas commencée. En somme, la réduction d'un aldéhyde par l'alcoolate magnésien diacétylénique fonctionne aussi bien qu'avec les alcoolates magnésiens saturés ; mais la cétone engendrée est un corps peu stable, il y a condensation. Pour préparer les cétones diacétyléniques en partant des alcools correspondants, nous recommandons donc l'oxydation chromique en solution acétique, qui nous a donné des résultats très satisfaisants.

Action de l'alcoolate magnésien du diheptynylcarbinol sur le benzaldéhyde.

Premier essai. — On prépare un magnésien en faisant réagir 4 g. de bromure d'éthyle, dans 50 cm³ d'éther anhydre, sur 0,75 g. de Mg, on y ajoute un peu de benzène de façon à élever la température d'ébullition à 75-80°. Puis, on y fait tomber une solution benzénique de 7 g. de diheptynylcarbinol et on chauffe, au bain-marie, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthane. On ajoute 3,5 g. de benzaldéhyde et on chauffe pendant une heure. Le milieu, qui est rouge, avant l'addition du benzaldéhyde, devient brun sombre. Après le traitement habituel, on a recueilli 2,5 g. d'alcool benzylique, bouillant à 90-95°, sous 10 mm. et ayant la densité $d_4^{20} = 1,029$. Le résidu de l'opération est constitué par une résine indistillable.

Deuxième essai. — L'opération est conduite comme précédemment, en partant des mêmes produits, en même quantité, mais chauffant pendant 20 minutes après l'addition du benzaldéhyde ; on recueille, ainsi, 1,5 g. de benzaldéhyde et 1 g. d'alcool benzylique. On arrête la distillation et on chauffe le résidu avec 4 g. de semicarbazide, dans 50 g. d'acide acétique. On a obtenu un produit

cristallin qui fond à 290°, en se décomposant. Le dosage d'azote correspond à la semicarbazone de la diheptynylcétone.

Dosage d'azote. — Subst., 0,2790 g.; SO^4H^2, *n*, 3,15 cm³. Trouvé : N 0/0 15,81. — Calculé pour $C^{16}H^{25}ON^3$: N 0/0, 15,31.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Lyon).

N° 4. — Détermination rapide des cendres dans les substances organiques; application aux produits de meunerie et aux houilles; par R. GUILLEMET et C. SCHELL.

(17.10.1932.)

La méthode permet de déterminer en 20 à 30 minutes et d'une manière aussi rigoureuse qu'on peut le désirer les cendres de farines, issues de meunerie, houilles, etc..., par combustion de la substance organique dans un courant d'oxygène, à des températures comprises entre 700 et 1000 degrés.

Le four électrique utilisé — de forme spéciale — ne présente aucun danger d'entraînement de la substance; la température qu'on y atteint est déterminée à l'avance et toujours la même; les opérations successives ont lieu dans des conditions rigoureusement identiques.

A l'aide de ce four, qui utilise au maximum l'oxygène destiné à la combustion de la substance organique, on peut incinérer en quelques minutes de 1 à 2 grammes de matière.

L'appareillage, très robuste, permet pratiquement un nombre illimité de dosages.

La détermination des substances minérales des blés, farines, issues de meunerie, bouilles, etc..., se fait en général par calcination au four à moufle d'une quantité connue de substance et pesée finale des cendres. Cette calcination est de préférence poursuivie au voisinage du rouge naissant, de manière à éviter au début l'inflammation de la matière et, dans la suite, la fusion des substances minérales, fusion correspondant à l'occlusion de particules de charbon dont il est ensuite très difficile de se débarrasser.

La quantité de matière mise en œuvre dépend de la teneur présumée en substances minérales : l'essentiel étant de pouvoir peser finalement *au moins* 50 milligrammes de cendres, si l'on utilise une balance sensible au 1/10 mg. Dans le cas de farines à faible teneur en cendres (0,3-0,5 0/0) il est donc nécessaire d'opérer sur un minimum de 10 g. de matière première (1) pour que l'erreur relative ne dépasse pas 1 0/0. D'où une calcination très longue, nécessitant jusqu'à une dizaine d'heures.

Dans le but d'obtenir le plus rapidement possible des cendres

(1) Cette quantité de substance est en effet un strict minimum si l'on tient compte de toutes les erreurs que l'on peut commettre même en opérant soigneusement, ne serait-ce que celles provoquées par l'adhésion de fines poussières au vase où s'effectue la calcination.

blanches, on a préconisé divers artifices (emploi d'alcool, de glycérine, etc...) qui ne sont pas sans inconvénients du point de vue pratique et qui, d'ailleurs, n'abrègent pas notablement l'opération.

Cependant, en meunerie en particulier, il serait souvent très intéressant de déterminer en une demi-heure la teneur en cendres d'un produit, de façon à pouvoir modifier le cas échéant cette teneur en cendres, dans la suite, à la mouture.

Or, le seul moyen de réduire la durée de la calcination, est d'agir *sans qu'il n'en résulte aucun inconvénient* sur les trois facteurs essentiels de l'opération : *quantité de substance initiale*, *présence d'oxygène*, *température*. C'est dans ce but que les auteurs ont préconisé des solutions rapides. Nous retiendrons seulement ici celle de J. Tausz et H. Rumm, dont nous allons donner une brève description.

Méthode de Tausz et Rumm (2).

Une pastille de farine de 1 gramme, préparée ainsi que l'indiquent les auteurs, est pesée à l'aide d'une balance ordinaire au 1/10 mg., dans un cône en feuille d'or. Le cône contenant la pastille est ensuite introduit dans un creuset de Rose, aux parois duquel il s'adapte exactement. On commence par chauffer le creuset découvert à petite flamme dans un four à creuset jusqu'à ce que, les produits volatils ayant été chassés, il se forme un coke dans le cône d'or. A ce moment, on porte le creuset au rouge clair, après l'avoir couvert, et en faisant arriver l'oxygène par le tube de porcelaine. Cet oxygène a été, au préalable, saturé d'eau et son débit est réglé par un barboteur. L'incinération dure de 15 à 20 minutes, elle nécessite environ un litre et demi d'oxygène ; le résidu ressemble à du « verre clair » se détachant nettement sur l'or du cône.

On retire le cône d'or à l'aide de pince à creuset et on le place sur un bloc de cuivre sur lequel il se refroidit immédiatement ; la dernière pesée se fait à 1/10 mg. près. La durée totale de l'opération est d'environ 30 minutes. Les auteurs croient pouvoir abréger encore ce temps en opérant microanalytiquement, sur 0,1 g. de farine.

Nous voyons à l'emploi de ce procédé aux farines une objection que nous n'hésiterons pas à qualifier de fondamentale : à savoir le fait de peser de 5 à 10 mg. de cendres sur une balance ordinaire au 1/10 mg. par conséquent avec une erreur possible de 4 à 5 0/0 du fait de la pesée, sans préjudice des autres erreurs que l'on peut commettre.

En outre, ayant expérimenté nous-mêmes la méthode, nous avons été gênés par la manipulation extrêmement délicate du cône en feuille d'or en raison de sa fragilité et surtout par ce fait qu'un chauffage un peu violent peut aisément en provoquer la fusion.

C'est pourquoi, nous avons été amenés à étudier une méthode

(2) J. Tausz et H. Rumm, *Schnellmethode zur Bestimmung des Aschengehaltes der Mehle.* Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen, 1925, t. 6, p. 93-96.

dans laquelle nous croyons avoir évité les divers inconvénients qne nous venons de signaler au procédé ci-dessus, tout en augmentant *notablement* la rapidité de l'opération.

Méthode personnelle.

Voici, après de très nombreux essais, la technique que nous proposons. Nous mentionnerons d'ailleurs tous les résultats qui nous ont conduit à l'adoption des détails expérimentaux sur lesquels nous insistons.

I. — *Quantité de matière à employer : emploi d'une microbalance.*

Si l'on se sert d'une bonne balance ordinaire au 1/10 mg. il s'agit de peser au moins 50 mg. de cendres, avons nous dit. Dans le cas de houilles contenant 10 0/0 de substances minérales, il est suffisant, par conséquent, de prélever 600-700 mg. de matière première. Mais si l'on envisage des farines à 0,4 0/0 de cendres, cela correspond à des quantités minima de 12 à 15 g. de farines. Or il n'est jamais avantageux d'incinérer de telles quantités.

C'est pourquoi, nous préconisons l'emploi d'une micro-balance permettant de peser à 1/100 mg. près. Ces instruments sont aujourd'hui d'usage courant dans les laboratoires, ils ne sont guère plus coûteux que les balances ordinaires. Mais alors qu'une bonne balance ordinaire apériodique est presque toujours préférable à une balance à oscillations non amorties, notre préférence va sans hésitation aux micro-balances à oscillations, le problème de la micro-balance apériodique n'étant nullement résolu. Les micro-balances apériodiques ne présentent que des inconvénients sur les micro-balances à oscillations que l'on fabrique actuellement.

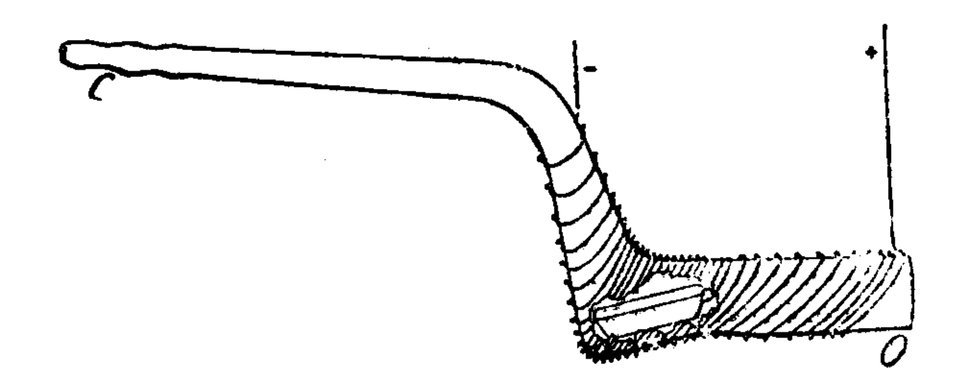
Une micro-balance, pour être employée utilement, doit être logée dans une salle où l'on n'enregistre pas de variations brusques de température, ne présentant pas de dissymétrie thermique et aménagée de telle façon que les courants d'air soient évités. L'éclairage ne doit pas chauffer la balance. Enfin, l'opérateur doit se garder des stations prolongées au voisinage de l'instrument, le manipuler à la fois prudemment et rapidement, éviter les chocs, ainsi que l'ouverture des portes de la salle pendant les pesées.

La cage d'une micro-balance ne doit contenir aucune substance désséchante et doit être ouverte au moins 15 minutes avant une série de pésées. Si l'on s'astreint à prendre toutes ces précautions qui, pour un manipulateur exercé, s'allient d'ailleurs fort bien avec un travail extrêmement rapide parce que méticuleusement réglé, on peut aussi bien affirmer le 1/100 mg. à la micro-balance qu'on peut affirmer le 1/10 mg. à une bonne balance ordinaire. Car il ne peut être question, comme certains se l'imaginent, de peser à 2 et même à 4 millièmes de milligramme près.

Avec de tels instruments, il sera donc suffisant d'opérer sur 1 g. à 1,5 g. d'une farine contenant 0,3-0,5 0/0 de substances minérales. Dès lors, l'incinération, comme on va le voir, se simplifie considérablement.

II. — *Présence d'oxygène et température : description du four employé.*

Il s'agit donc de brûler 1 g. environ de matière première (3) en quelques minutes sans pertes de substances minérales. Pour cela, nous avons imaginé le four représenté schématiquement ci-dessous (4) :



Un tube de quartz de 25 mm. de diamètre environ est deux fois coudé puis étiré à l'extrémité C de façon à pouvoir y adapter un tube de caoutchouc. Le coude inférieur est la partie essentielle de l'appareil : il est approximativement à angle droit à sa partie extérieure; sur la sole inclinée peut se loger une nacelle de platine ayant les dimensions suivantes :

Longueur : 40 mm. Largeur : 15 mm. Hauteur : 7 à 8 mm.

Cette nacelle est introduite et retirée par l'extrémité O du tube à l'aide d'une longue pince à bouts de platine.

Sur le tube de quartz, est enroulé un fil de nichrome d'environ 3m,50 de longueur et 1 mm. de diamètre. L'enroulement, serré au voisinage de la nacelle, s'espace de plus en plus au fur et à mesure qu'on s'approche des extrémités. A l'extrémité O, on ménage toutefois deux ou trois spires plus serrées, pour empêcher à cet endroit l'accumulation du noir de fumée. Le fil de résistance est maintenu en place par des pointes de quartz soudées sur la paroi extérieure du tube. L'enroulement terminé, on ligature et calorifuge le four avec de la corde d'amiante serrée, puis on l'enferme dans une boîte métallique en ayant soin d'isoler du métal les extrémités du fil de résistance; on termine en bourrant l'intérieur de la boîte contenant le four avec de l'amiante en vrac.

Le courant électrique de chauffage est fourni par un transformateur permettant au secondaire 10 ampères et donnant 10, 20, 30 et 40 volts.

(3) S'il s'agit de substances contenant au moins 3 à 4 0/0 de matières minérales, comme les houilles, la prise d'essai pourra être réduite à quelques centaines de milligrammes.

(4) Ce four est construit et livré en ordre de marche par la maison Ch. VOLCK, Verrerie Scientifique, 5, rue de la Chaîne, Strasbourg.

Ce four est construit de telle façon que, chauffé initialement à 600-700 degrés, on peut le porter en 2 ou 3 minutes au voisinage de 1000 degrés. Il faut toutefois ne pas prolonger cette température de 1000° et surtout bien se garder de la dépasser notablement sous peine de détruire la résistance de nichrome; nous allons voir que notre mode opératoire exclut ce genre d'accidents.

Les dimensions du four, la longueur et le diamètre indiqués pour le fil de nichrome, font que cette température de 600-700° est approximativement réalisée pour une tension de 20-25 volts au secondaire du transformateur, alors que 40 volts portent très rapidement le four vers 1000°. Néanmoins, pour plus de sûreté, il sera bon de se munir d'une petite pince thermo-électrique indiquant la température à 10-20° près, de façon à pouvoir étalonner le four en contrôlant la température atteinte en un temps déterminé pour les diverses tensions données par le transformateur.

Par l'extrémité C du four, qui reste toujours à la température ordinaire, on fait arriver un courant d'oxygène par une canalisation en caoutchouc. Cet oxygène provient d'une bombe et passe dans deux barboteurs à eau avant d'arriver dans le four.

La position de la sole inclinée, sur laquelle repose la nacelle, fait que le courant d'oxygène arrive perpendiculairement à cette nacelle, ce qui assure le renouvellement continuel des gaz et par suite un constant excès de comburant au contact de la substance qui brûle.

Notons, en outre, que le courant d'oxygène se ralentit de plus en plus jusqu'à son arrivée au niveau de la nacelle, le diamètre du tube d'amenée allant en croissant. D'ailleurs, même en faisant passer très violemment le courant d'oxygène, *nous n'avons jamais constaté de pertes par entraînement de particules légères* : cela tient encore à l'arrivée perpendiculaire du courant gazeux qui a bien plutôt pour effet, de pousser les particules de substance vers le fond de la nacelle que de les entraîner tangentiellement à cette dernière.

III. — *Matériel accessoire nécessaire.*

Les nacelles de platine, dont nous avons donné ci-dessus les dimensions, sont munies d'un couvercle fermant exactement leur partie supérieure. Nacelle et couvercle possèdent chacun à une extrémité une petite poignée permettant de les saisir à l'aide d'une pince. Le poids d'une nacelle et de son couvercle est approximativement 6 g.

Dans le but de ramener très vite la nacelle à la température ordinaire après un chauffage au rouge, on la dépose sur un gros bloc de cuivre massif ayant la forme d'un cylindre d'environ 7 cm de diamètre et 20 mm. de hauteur.

Les pinces métalliques utilisées pour introduire la nacelle dans le four et l'en extraire doivent avoir environ 20 cm. de long. On a rivé à leurs extrémités deux petites tiges de platine qui seules viendront en contact avec les objets à saisir.

Enfin, pour compléter la liste du matériel nécessaire, citons un

exsiccateur, plusieurs larges tubes à essai en verre pyrex, une pince en bois et de l'acide nitrique à 50 0/0 environ. Pour extraire la nacelle d'un tube à essai ou pour la porter au rouge, il sera commode d'avoir à sa disposition une baguette de verre de 25-30 cm. de longueur à l'extrémité de laquelle on aura soudé un fil de platine formant crochet.

IV. — *Détails du mode opératoire.*

A. — *Opérations préliminaires.* — On commence par introduire la nacelle et son couvercle dans un tube à essai contenant de l'acide nitrique à 50 0/0 ; on fait bouillir pendant plusieurs secondes. Puis, saisissant la nacelle à l'aide du crochet décrit ci-dessus, on la porte au rouge vif dans la flamme d'un fort brûleur à gaz; on fait la même chose pour le couvercle. On dépose alors la nacelle couverte sur le bloc de cuivre et on met le tout à l'exsiccateur pendant 3 à 4 minutes avant de commencer une pesée. Nous faisons d'ailleurs remarquer que, si l'on se propose de faire le plus rapidement possible à un moment donné une détermination de cendres, il sera prudent d'avoir toujours dans un exsiccateur des nacelles ainsi préparées et immédiatement utilisables.

Nous rappelons que les portes de la micro-balance devront être ouvertes au moins 15 minutes avant la pesée; le mieux est d'ouvrir la cage dès que l'on a en perspective une détermination rapide de cendres.

Enfin, on ne peut que recommander de préparer une fois pour toutes les tares des nacelles. Ces tares sont constituées par de fins grains de plomb contenus dans de petits vases de verre.

On opérera obligatoirement par double pesée pour les cendres, c'est-à-dire qu'en faisant la tare de la nacelle vide, couverte, on réalisera l'équilibre, le cavalier étant dans la région du zéro de la règle graduée (5) en déposant sur le plateau de gauche où se trouve la nacelle, des poids de 10,20 et 20 mg. Ces poids, ajustés à moins de 1/100 mg. près, sont livrés par tous les constructeurs de micro-balances. La tare de grains de plomb est naturellement placée sur le plateau de droite de la balance.

B. — *Echantillonnage.* — La matière première sera d'autant plus homogène qu'elle sera plus finement broyée et plus intimement mélangée.

Dans le cas des farines, remoulages et sons, la question du broyage ne se pose pas puisque l'échantillon arrive au laboratoire déjà finement pulvérisé. On se borne à le mélanger le plus convenablement possible à l'aide d'une spatule. On prélève ensuite la prise d'essai comme il sera dit ultérieurement.

C. — *Pesée de la matière première.* — On commence à réaliser

(5) Se reporter à la description d'une micro-balance à oscillations : le fléau est divisé en milligrammes et dixièmes de milligrammes; on obtient les centièmes et millièmes de milligrammes par la différence des lectures d'élongations, suivant les indications données par le constructeur.

le premier équilibre, *très soigneusement*, par simple déplacement du cavalier, avec sur le plateau de gauche de la balance : la nacelle vide couverte et 50 mg. (20 + 20 + 10) ; sur le plateau de droite : la tare de grains de plomb. Ce premier équilibre sera chiffré en milligrammes, dixièmes, centièmes et millièmes de mg.

Immédiatement après on retire la nacelle de la cage de la balance et on la dépose sur une plaque de verre propre. Puis, en prélevant avec une petite spatule en 15 ou 20 régions différentes de l'échantillon de farine, on introduit dans cette nacelle de 1 à 2 g. de substance. Le deuxième équilibre se réalise très vite en ajoutant des poids marqués ordinaires sur le plateau de droite, et en déplaçant convenablement le cavalier sur le fléau gradué, mais sans lecture d'élongations puisqu'on néglige totalement ici — cela va sans dire — les centièmes et millièmes de milligramme. Le poids de la prise d'essai se chiffre ainsi en grammes, décigrammes, milligrammes et dixièmes de milligramme.

On enlève ensuite les poids marqués déposés sur le plateau de droite, on laisse la cage de la balance ouverte et on va procéder à l'incinération de la substance.

D. — *Incinération.* — On a eu soin, avant la pesée, de faire le nécessaire pour qu'au moment où on veut l'utiliser, le four soit déjà porté vers 700° environ.

On fait passer le courant d'oxygène à raison de 3 à 4 bulles par seconde. A l'aide de la pince à bouts de platine, on introduit la nacelle sur la sole inclinée du four et on remet immédiatement à l'exsiccateur le bloc de cuivre sur lequel on a déposé le couvercle.

La substance s'enflamme immédiatement et la flamme persiste pendant 50 à 70 secondes. Au bout de 4 à 5 minutes, on met à 30 ou 40 volts le secondaire du transformateur et on retire la nacelle du four (6) : en 2 à 3 minutes la température atteint le rouge blanc. A ce moment on introduit de nouveau la nacelle et on augmente un peu la vitesse du courant d'oxygène en la portant jusqu'à 5 à 6 bulles par seconde ; on continue ainsi l'incinération jusqu'à disparition des dernières traces de charbon — ce qui demande en général 1 à 2 minutes — puis on arrête immédiatement le chauffage (voir au chapitre suivant les précautions à prendre pour le chauffage du four).

La combustion dure donc au maximum 8 à 9 minutes en employant de 1 à 2 grammes de farine.

La nacelle couverte est mise alors à l'exsiccateur sur le bloc de cuivre. Au bout de 3 à 4 minutes elle est prête à être pesée.

E. — *Dernier équilibre.* — On dépose la nacelle sur le plateau de gauche de la balance ; on ferme la cage ; on cherche la position du cavalier après avoir enlevé — si c'est nécessaire — une partie des 50 mg. déposés sur le même plateau que la nacelle. Enfin, on fait

(6) Ceci dans le but de laisser le moins longtemps possible la substance à haute température. Si les cendres de certains types de farine peuvent être portées sans inconvénient à 1000°, il en est d'autres par contre qui accusent une légère perte de poids à cette haute température ; nous reviendrons sur ce fait à la fin de notre étude.

osciller l'équipage mobile et on fait les lectures (7). La différence entre le premier et le dernier équilibre donne le poids des cendres (exprimé en milligrammes, dixièmes, centièmes et millièmes de milligramme).

L'opération complète, à partir du moment où on commence la première pesée jusqu'au moment où on écrit la teneur en cendres, dure au maximum 30 minutes; un opérateur habile et bien exercé peut réduire ce temps à 20-22 minutes.

L'erreur relative maximum que l'on commet du fait des pesées est bien inférieure à 1 0/0 si la micro-balance est correctement installée et manipulée.

V. — *Précautions essentielles.*

A. — *Chauffage du four.* — Deux précautions essentielles et d'ordre différent sont à prendre :

1° Tout d'abord, si on veut faire un long usage du four, il faut éviter de le griller et pour cela bien s'assurer, au préalable, que cette température maximum de 1000 degrés n'est jamais dépassée dans le temps que dure l'expérience et pour la tension employée au secondaire du transformateur.

On peut même couper le circuit de chauffe un peu avant la fin de l'opération, car la température se maintient encore pendant 20 à 30 secondes.

En prenant ces précautions, il n'y a aucune raison pour que le four ne dure pas très longtemps et ne serve pas à plusieurs milliers de déterminations.

2° Le commencement de la combustion de la substance, doit se faire à température relativement basse : au-dessous de 750°. Il est nécessaire que la fusion des cendres ne se produise que lorsque presque tout le charbon est brûlé, sous peine d'être obligé de prolonger l'incinération pendant 4 à 5 minutes de plus. En effet le charbon qui peut être occlus prématurément dans la masse fondue ne brûle par la suite que très difficilement.

B. — *Propreté générale.* — A l'ensemble de ces manipulations, puisqu'il s'agit de peser finalement de très petites quantités de cendres (parfois 5 à 6 milligrammes seulement), toutes les précautions nécessaires en micro-analyse pondérale vont être applicables.

Tout d'abord, les moindres grains de poussière étant susceptibles de fausser notablement une micro-pesée, il faut opérer dans un milieu où on a fait tout le nécessaire pour éviter les poussières.

La cage de la balance, les poids, les tares, les blocs de cuivre, les pinces, les exsiccateurs, seront tenus parfaitement propres. D'une manière générale, l'opérateur devra être méticuleux et attentif aux moindres causes d'erreur; il devra bien se garder par exemple,

(7) On n'a nullement à se préoccuper ici d'accélérer la pesée par crainte d'absorption d'humidité : les cendres fondues ne sont pas hygroscopiques.

en introduisant la nacelle dans le four ou en la retirant, de racler le plafond du four, ce qui serait susceptible de faire tomber dans cette nacelle des particules non combustibles étrangères aux cendres, etc., etc.

C. — *Recommandations relatives aux pesées.* — Enfin, ne pas oublier de prendre toutes les précautions indispensables au bon fonctionnement de la microbalance : libérer très doucement l'équipage mobile de façon que les couteaux ne tombent pas brusquement sur leurs plans, ne pas introduire la main à l'intérieur de la cage, ouvrir et fermer les portes de la balance avec précaution, rester le moins longtemps possible au voisinage de l'appareil de crainte de l'échauffer ou de fausser les pesées par la vapeur d'eau dégagée par la respiration, etc...

Il doit s'écouler *au moins deux minutes* entre le moment où on sort la nacelle de l'exsiccateur pour la déposer sur le plateau de la balance et le moment où on fait la lecture des oscillations ; c'est seulement à partir de ce temps que la balance donne des indications constantes.

VI. — *Étude critique du procédé.*

A. — *Homogénéité de la matière première.* — Dans le cas d'une prise d'essai comprise entre 1 g. et 2 g. et pour une substance réduite en poudre fine (farine, remoulage, son fin, etc...) la question de la non-homogénéité ne saurait se poser.

Dans le cas des sons gros, renfermant 6 à 7 0/0 de cendres et dont il n'est pas nécessaire, par conséquent, de prélever beaucoup plus de 100 milligrammes si on utilise une microbalance, il faut veiller spécialement à la question de l'homogénéisation par un broyage et un malaxage préalables soigneusement exécutés.

La même remarque s'applique aux houilles renfermant environ 10 0/0 de substances minérales, et dont on peut ne prélever que 50 à 60 mg. en exécutant les pesées à la microbalance. Notons que l'incinération de 200 à 300 mg. de houilles est tellement brève (voir tableau VII) que l'on a rarement intérêt à opérer sur une plus petite quantité.

B. — *Quantité de substance à employer.* — Nous avons dit que cette quantité dépend essentiellement du poids minimum de cendres nécessaire pour faire une pesée convenable. Plus on pèse de cendres, plus l'erreur relative est diminuée.

Si on utilise une balance au 1/10 mg., il faut peser au moins 50 à 60 mg. ; si l'on se sert d'une microbalance, il n'est jamais recommandable d'obtenir moins de 4 à 5 mg. de cendres comme on peut s'en rendre compte en examinant les chiffres du tableau I (page 57).

C. — *Durée de l'incinération.* — Nous avons fait des essais comparatifs, toutes conditions étant égales d'ailleurs, avec un four droit et le modèle que nous proposons : alors que dans le premier cas l'incinération dure 30 à 50 minutes, ce temps est réduit de plus de moitié dans le second. Nous en concluons que le remous du courant

gazeux qui se produit au coude provoque une meilleure utilisation de l'oxygène que dans le four droit.

D'autre part, plus la couche de substance est mince, plus la durée d'incinération est réduite, ainsi qu'on s'en rendra compte à l'examen des chiffres du tableau VI. C'est cette dernière considération, jointe à la question du volume et du poids, qui nous a déterminés à adopter en définitive les dimensions que nous avons précédemment indiquées pour la nacelle. Des dimensions plus grandes permettraient une incinération rapide à une température moins élevée, mais les pesées à la microbalance deviendraient moins précises.

D. — *Danger du départ de sels volatils.* — On pouvait craindre, à cette température de 1000°, des pertes en substances minérales par volatilisation de certains sels comme les halogénures alcalins.

Dans le but de nous rendre compte de l'importance de ces pertes, nous avons essayé de chauffer dans notre four, et dans les conditions même où nous effectuons l'incinération, du chlorure de sodium pur, préalablement séché à l'étuve.

En 10 minutes nous avons eu des pertes de poids de l'ordre de 3 0/0 de la quantité de chlorure de sodium utilisée. En 5 à 6 minutes la perte dépassait rarement 1 à 2 0/0.

Nous en concluons donc, que même à cette haute température, un chauffage intense de 1 à 2 minutes — comme c'est le cas dans la technique que nous avons décrite — ne peut provoquer la volatilisation de quantités notables de certains sels minéraux. A plus forte raison, lorsque les cendres ne renferment que de faibles quantités de sels minéraux volatils, comme c'est le cas pour les houilles et pour la plupart des échantillons de farine, ces pertes sont négligeables.

Toutefois, nous devons ajouter que nous avons cependant eu des erreurs par défaut avec certaines farines et c'est pourquoi nous insistons au chapitre de l'incinération pour que la température de 900 à 1000 degrés ne soit pas prolongée au delà de 2 à 3 minutes.

VII. — *Résultats.*

Les tableaux ci-dessous résument quelques-uns de nos essais.

Pour chaque substance, le chiffre de référence que nous citons a été obtenu par la macrométhode classique : incinération au four à moufle de 3 à 12 g. de matière première ; pesées à la balance ordinaire.

Le tableau 1 montre l'influence du poids de la prise d'essai sur la précision du dosage.

Les déterminations ci-dessus ont été faites à l'aide d'une microbalance installée dans des conditions un peu défectueuses. A titre seulement documentaire nous donnons dans le tableau II des résultats obtenus sur le même échantillon en pesant seulement 2 à 3 mg. de cendres, mais dans ces expériences on s'est servi d'une microbalance correctement installée (ce qui n'est pas toujours rigoureusement réalisable).

TABLEAU I. — ***Résultats obtenus dans l'incinération de quantités croissantes d'une farine-fleur à 0,464 0/0 de cendres.***

Prise d'essai	Quantité de cendres obtenue (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
250-300 mg......	1 à 1,3	0,441	— 4,9
		0,475	+ 2,4
		0,448	— 3,4
		0,447	— 3,7
		0,481	+ 3,7
		0,449	— 5,4
300-400 mg......	1,4 à 1,8	0,445	— 4,1
		0,449	— 3,2
		0,450	— 2,6
		0,479	+ 3,2
		0,454	— 2,1
400-500 mg......	1,9 à 2,3	0,450	— 3,0
		0,456	— 1,7
		0,476	+ 2,6
		0,457	— 1,5
		0,472	+ 1,7
		0,456	— 1,7
500-600 mg......	2,4 à 2,8	0,457	— 1,5
		0,460	— 0,86
		0,470	— 1,3
		0,458	— 1,3
		0,458	— 1,3
1200-1500 mg....	5,5 à 7,0	0,461	— 0,65
		0,460	— 0,86
		0,465	0,21
		0,466	+ 0,86
		0,466	+ 0,43

TABLEAU II. — ***Détermination des cendres sur la même farine-fleur que dans le tableau I, en effectuant d'excellentes micro-pesées.***

Prise d'essai	Quantité de cendres obtenue (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
490,0...............	2,282	0,466	+ 0,43
543,8...............	2,530	0,466	+ 0,43
584,9...............	2,715	0,464	0
488,2...............	2,230	0,467	+ 0,65
510,4...............	2,368	0,464	0
523,7...............	2,435	0,465	+ 0,21
610,3...............	2,834	0,464	0
538,0...............	2,508	0,468	+ 0,43

On trouvera dans les tableaux III, IV et V les résultats obtenus dans la détermination des cendres de divers autres produits de meunerie, en pesant toujours au moins 4 à 5 mg. à la microbalance.

TABLEAU III. — ***Déterminations effectuées sur un gruaux D à 1,765 0/0 de cendres (valeur moyenne).***

Prise d'essai	Quantité de cendres obtenue (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
300 mg. environ pour chacun des essais.	5,1 à 5,5	1,782	+ 0,96
		1,753	— 0068
		1,760	— 0,28
		1,775	+ 0,58
		1,770	0,28
		1,956	— 0,51
		1,745	— 1,13
		1,772	+ 0,39
		1,769	+ 0,23
		1,783	+ 1,02

Tableau IV. — ***Déterminations effectuées sur un remoulage à 4,300 0/0 de cendres.***

Prise d'essai	Quantité de cendres obtenue (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
100 mg. environ pour chacun des essais.	(variant entre 4,1 et 4,5)	4,297	— 0,07
		4,275	— 0,58
		4,337	+ 0,86
		4,284	— 0,37
		4,276	— 0,56
		4,262	— 0,88
		4,255	— 1,05
		4,357	+ 1,00
		4,253	— 1,10
		4,320	+ 0,47

Tableau V. — ***Déterminations effectuées sur un remoulage à 4,265 0/0 de cendres.***

Prise d'essai	Quantité de cendres obtenue (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
200 mg. environ pour chacun des essais.	(de 8,3 à 8,7)	4,275	+ 0,23
		4,254	— 0,26
		4,242	— 0,54
		4,262	— 0,07
		4,267	— 0,05
		4,261	— 0,09
		4,272	+ 0,16
		4,258	— 1,16
		4,264	— 0,02
		4,261	— 0,09

Dans le tableau VI, nous avons juxtaposé les résultats obtenus (dans les mêmes conditions de température et de vitesse du courant d'oxygène) dans un four droit et dans notre modèle personnel ; nous montrons en outre l'influence de l'épaisseur de la couche de substance.

Tableau VI. — ***Temps nécessaires pour que la combustion soit complète dans un four droit et dans le four Guillemet-Schell. Importance de l'épaisseur de la couche de substance.***

I Four droit, prises d'essai de 500 mg. petite nacelle (couche épaisse).	II Four Guillemet-Schell, prises d'essai de 500 mg. petite nacelle (couche épaisse).	III Four Guillemet-Schell, prises d'essai de 500 mg. grande nacelle (couche mince)	IV Four Guillemet-Schell, prises d'essai de 1200 mg. grande nacelle (couche mince)
25 minutes	11 minutes	6 minutes	9 minutes
30 —	10	8 —	8 —
25 —	12 —	7 —	8 —
40 —	10	7	10
25 —	15	8 —	7 —
30 —	13	9 —	9
35 —	14 —	6 —	8 —
40 —	9 —	7 —	7 —
30	12 —		
45 —	10 —		

Nous en concluons que dans notre four la durée de l'incinération est considérablement réduite.

D'autre part lorsque la substance est étalée en couche relativement mince, ce que permettent les dimensions de la nacelle, la combustion atteint son maximum de rapidité. Comme dans ces condi-

tions sa durée n'augmente pas notablement lorsqu'on passe de 600 à 1200 mg., il y aura donc tout intérêt, d'après tout ce que nous en avons déjà dit, à opérer sur au moins 1 g. de farine à faible teneur en cendres.

Ajoutons, pour terminer cette question de cendres de farine, que nous étudions en ce moment la construction d'un four électrique de grandes dimensions, en terre réfractaire, ayant les caractéristiques de celui que nous venons de décrire, permettant des incinérations en série de prises d'essai de 10-15 g. étalées en couche mince et par conséquent des pesées à la balance ordinaire même pour des substances à très faible teneur en cendres. Les nacelles de platine seront remplacées ici par des vases en quartz.

Application de la méthode aux houilles.

Toutes les expériences destinées à établir notre technique avaient été faites sur des farines ou issues de meunerie.

Nous avons ensuite eu l'idée d'appliquer le procédé aux houilles ; les résultats obtenus ont été tout-à-fait concluants.

Nous allons indiquer en quoi le mode opératoire que nous avons adopté diffère de celui utilisé pour les farines.

Prise d'essai. — Toutes les houilles renfermant au moins 2 à 3 0/0 de substances minérales, c'est au maximum 300 mg. de matière initiale qu'on prélèvera, et ceci va conditionner les deux points suivants :

a) L'échantillon devra être finement broyé et tamisé pour acquérir une homogénéité parfaite.

b) La nacelle de platine (8) dont on se servira ici pourra être de dimensions plus réduites sans qu'il en résulte pour cela une trop grande épaisseur de la couche de matière. Nous utilisons avantageusement des nacelles ayant les dimensions suivantes : Longueur : 30 mm.; Largeur : 10 mm.; Hauteur : 7 mm.

Une telle nacelle pèse de 3 à 4 grammes.

Température. — Avec une prise d'essai de 100 à 300 mg. il est tout à fait inutile de dépasser 700 à 800 degrés pour réaliser une incinération rapide, comme le montrent les résultats que nous exposons plus loin, et qui ont été tous obtenus à une température inférieure à 800 degrés.

Un transformateur avec un seul voltage (25 volts) au secondaire suffira donc ici.

Résultats obtenus. — Ici encore, le chiffre de référence a été obtenu par la macrométhode classique : incinération de 3 g. environ au four à moufle et pesées à la balance ordinaire.

Voici nos résultats sur 5 échantillons de houilles (Tableau VII).

(8) Il serait sans doute possible de se servir de petites nacelles de quartz à parois minces. Cependant le platine a tellement d'avantages, en ce qui concerne les pesées à la microbalance et la durée de la nacelle, que nous le préférons au quartz. Le prix d'achat est plus élevé mais on y trouve son avantage par la suite.

Tableau VII. — *Détermination des cendres dans plusieurs échantillons de houilles : I, II, III, IV, charbon de la Ruhr (noix IV); V, houille d'origine indéterminée.*

Teneur en cendres (macro-analyse) 0/0	Prise d'essai (en mg.)	Durée de l'incinération (en minutes)	Poids de cendres obtenu (en mg.)	Cendres calculées 0/0	Erreur relative 0/0
I 2,63	125,2	6	3,301	2,64	+ 0,38
	326,4	8	8,753	2,68	+ 1,9
	337,4	8	9,104	2,67	+ 1,5
	148,3	5	3,920	2,64	0,38
	180,9	7	4,800	2,65	+ 0,76
II 4,35	94,1	4	4,090	4,35	0
	92,3	5	4,080	4,43	+ 1,8
	216,4	8	9,770	4,51	+ 3.7
	112,2	6	4,930	4,39	+ 0,9
	133,7	7	5,840	4,37	+ 0,46
III 5,55	363,8	8	20,000	5,51	— 0,72
	191,9	7	10,685	5,57	+ 0.36
	10.,2	5	5,920	5,57	+ 0,36
	74,5	6	4,400	5,58	+ 0,54
IV 3,34	201,6	8	6,670	3,31	— 0,9
	194,2	7	6,506	3,35	+ 0,3
	170,9	8	5,690	3,33	— 0,3
	177,0	8	5,892	3,33	— 0,3
V 10,65	76,4	9	8,160	10,60	+ 0,38
	88,2	6	9,433	10,70	+ 0,47
	59,6	6	6,350	10,65	0
	119,1	7	8,955	10,67	+ 0,16
	57,4	4	6,140	10,70	+ 0.47

Notons enfin que, de même que pour les farines, nous envisageons pour les houilles d'opérer à l'échelle macroanalytique et de construire un four basé sur le même principe que celui que nous indiquons, mais de dimensions légèrement supérieures. On pourrait ainsi incinérer en quelques minutes de 1 à 2 g. de houille dans des vases en quartz en effectuant les pesées à la balance ordinaire.

(Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg et Laboratoire des « Grands Moulins de Strasbourg ».)

N° 5. — Sur la diffusion fractionnée. — Ses applications à l'analyse immédiate des lipides et des mélanges de carbures d'hydrogène de haut poids moléculaire; par M. Emile ANDRÉ.

(19.10.1932.)

Les Chimistes ont admis pendant longtemps, sans preuves suffisantes, que les triesters homogènes du glycérol existent seuls dans la nature et que la connaissance du mélange d'acides gras que l'on peut extraire par saponification d'une graisse ou d'une huile, permet de fixer par déduction sa composition immédiate. Une graisse dont on avait retiré de l'acide palmitique, de l'acide stéarique et de l'acide oléique était, disait-on, constituée par un mélange de tripalmitine, de tristéarine et de trioléine.

La réalité est beaucoup moins simple. Nous savons aujourd'hui

que les composés que l'on rencontre le plus fréquemment et le plus abondamment dans les lipides sont des triesters mixtes du glycérol. Le nombre de ces triesters dont on peut prévoir l'existence à partir des acides gras connus est extraordinairement élevé ; beaucoup sont isomères deux à deux ou trois à trois et les différences qui les séparent sont peu marquées. Le problème de leur séparation présente de si grandes difficultés que les chimistes ne parviendront probablement pas de longtemps à le résoudre.

L'analyse immédiate des lipides ne revient pas à établir avec une approximation relative la composition d'un mélange d'acides gras, une tâche bien plus ardue reste ensuite à accomplir. Elle consiste à établir comment ces acides gras sont associés au glycérol ; il faudrait pour pouvoir répondre à cette question isoler à l'état pur les divers glycérides et les identifier.

Lorsqu'on a affaire à des glycérides solides de point de fusion relativement élevé, on arrive, par un abaissement progressif de la température suivi d'un essorage, à les séparer en bloc des glycérides liquides qui les accompagnent.

Par des cristallisations nombreuses, dans divers solvants, on réussit parfois à isoler certaines espèces chimiques dont la pureté reste malgré tout toujours un peu incertaine.

En général, la distillation fractionnée sous très basse pression n'est pas applicable. En 1908, le chimiste suisse Kraft (1) a reconnu que la trimyristine $C^{45}H^{86}O^{6}$ peut être distillée dans le vide absolu (?) mais qu'à partir de la tripalmitine $C^{51}H^{98}O^{6}$, le point de décomposition pyrogénée est inférieur à la température d'ébullition.

Il résulte de ces observations expérimentales que les glycérides liquides des acides gras non saturés de condensation atteignant ou dépassant C^{16}, ne peuvent être séparés les uns des autres puisque ni la cristallisation ni la distillation fractionnées ne leur sont applicables.

La lecture du mémorable ouvrage de Chevreul intitulé « Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale » nous a suggéré, il y a quelques années, l'idée de reprendre une méthode de travail qui s'y trouve exposée et qui a permis à son illustre protagoniste d'obtenir en matière de séparation de glycérides, des résultats dont la portée ne pouvait lui apparaître et qui n'ont jamais, croyons-nous, été estimée à leur réelle valeur.

* * *

Comment Chevreul a isolé le premier glycéride mixte :
la butyro-palmito-oléine du beurre de vache.

Quand Chevreul abordait l'étude d'uue graisse ou d'une huile, il avait coutume de commencer ses investigations en décrivant « les propriétés que l'on observe sans que le produit soit altéré ». Ce n'est qu'ensuite qu'il le décomposait par l'« eau de potasse » et

(1) KRAFT, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1908, t. 36, p. 4843.

entreprenait l'étude systématique des substances provenant de la saponification.

Au cours de ses recherches, il utilisa l'alcool comme dissolvant et réussit à séparer diverses graisses ou huiles en fractions de solubilité différente et de composition plus simple que celle de la matière initiale. Exposer rétrospectivement et en détail tous les résultats qu'il obtint nous entraînerait dans de trop longs développements ; nous nous contenterons de citer ici l'exemple le plus caractéristique, celui de l'étude de la graisse de beurre de vache (2).

Par une série de lavages à l'alcool bouillant, Chevreul épuisa 100 grammes de beurre ; chaque opération comportait l'emploi d'un litre d'alcool. Les cinq premiers lavages réunis lui fournirent une huile soluble à froid dans ce véhicule. Il la désigna sous le non d'huile n° 1. Après le cinquième lavage, l'alcool laissa déposer, par refroidissement, une quantité assez notable d'huile moins soluble ou huile n° 2. Les traitements par l'alcool furent poursuivis jusqu'à dissolution complète de 100 g. de produit mis en œuvre.

Chevreul n'a pas dit combien il employa de litre de dissolvant pour atteindre ce résultat, mais s'il lui en a fallu cinq pour entraîner en dissolution les parties les plus solubles, il en employa certainement bien davantage pour dissoudre celles qui l'étaient peu. En admettant qu'il fit au total autour de 25 reprises, on ne doit point s'écarter beaucoup de la vérité.

Quoi qu'il en soit, la graisse de beurre fut partagée en trois fractions dont deux étaient liquides (huiles n° 1 et n° 2) et la troisième solide ; elle fut appelée : stéarine de beurre.

De nouveaux traitements à l'alcool permirent de retirer de l'huile n° 1 une substance liquide spéciale : la butyrine. Chevreul en détermina quelques caractères physiques puis il la saponifia par l'« eau de potasse ». Le savon décomposé par l'acide tartrique lui fournit :

« 1° 80,2 parties d'acides gras fixes formés d'acides margarique et oléique ;

« 2° 12,5 parties de glycérine ;

« 3° des acides gras entraînables à la distillation avec la vapeur d'eau et dont les sels de baryum pesés à l'état anhydre correspondaient à 26 parties. (Mémoire lu à l'Institut le 14 juin 1819 ».

Chevreul n'isola pas et ne pouvait isoler la butyrine (3) pure au sens qu'il attribua et que nous avons conservé à ce mot, mais apparaît nettement à qui lit aujourd'hui son travail, qu'il eut entre les mains un glycéride mixte et que celui-ci, comme nous l'établirons, était voisin de l'état de pureté.

Il n'était pas possible en 1819 de tirer de ces observations expérimentales les conclusions que nous pouvons en tirer aujourd'hui.

(2) On sait que le beurre contient à l'état d'émulsion environ 15 0/0 de « lait de beurre » ainsi que l'a désigné Chevreul. Ce lait de beurre est du petit lait aigri ayant entraîné un peu de caséine. Après avoir éliminé ces impuretés, Chevreul étudia ce que nous appellerions aujourd'hui les lipides du beurre.

(3) Il est reconnu aujourd'hui que la tributyrine n'existe pas dans le beurre.

La nature alcoolique de la glycérine n'a été annoncée par Chevreul qu'avec beaucoup de prudence et de réserve ; c'est seulement en 1836 que Pelouze réussit à l'établir d'une manière certaine. Son élève, Marcelin Berthelot, a découvert en 1854 qu'il s'agit d'un alcool triatomique.

En admettant que les 26 parties de sels de baryum anhydres que Chevreul obtint à partir des acides entraînables de sa « butyrine » étaient constitués par du butyrate de baryum, elles représenteraient 0,566 fois leur poids d'acide butyrique soit 14,7 parties ; Chevreul en retira 13,68 (4) ; notons qu'il retira de cette « butyrine » les acides butyrique, margarique (appelé à tort aujourd'hui palmitique) et oléique et qu'une butyro-palmito-oléine de formule :

$$C^3H^5 \begin{cases} O^2C - C^3H^7 \\ O^2C - C^{15}H^{31} \\ O^2C - C^{17}H^{33} \end{cases} = C^{41}H^{76}O^6,$$

de poids moléculaire 664, fournirait à la saponification une molécule-gramme d'acide butyrique, soit 88 g. ou $\frac{88}{664} = 13,2$ 0/0.

Au reste, voici, mises en regard, d'une part les données expérimentales qui figurent dans les « Recherches Chimiques sur les corps gras (5) » et d'autre part les proportions théoriques des quatre substances que doit fournir la saponification d'une butyro-palmito-oléine :

	Données théoriques		Données de Chevreul	
Acide butyrique	13,2		13,7	
— palmitique	38,5	ensemble	non séparés	ensemble
— oléique	42,4	80,9	non séparés	80,5
Glycérine	13,4		12,3	

Nous devons donc reconnaître que c'est Chevreul qui a isolé le premier glycéride mixte et qu'il l'obtint dans un état de pureté qui, même aujourd'hui, paraîtrait satisfaisant. Pour bien apprécier l'habileté dont il fit preuve en cette circonstance, il faut se rappeler combien les moyens dont il disposait étaient encore rudimentaires.

Ce n'est que 70 ans plus tard, en 1889, que deux chimistes anglais, Wynter et Robertson (6) annoncèrent l'existence d'une butyro-palmito-oléine dans la graisse de beurre. Le fait a été confirmé ensuite par Bell et Lewin (7).

(4) Sans doute le sel de baryum n'était-il pas complètement anhydre ou contenait-il un peu de CO^3Ba.

(5) *Edition originale*, 1823, p. 192 et 195 : De la butyrine ; p. 270 à 287 : Examen du beurre de vache, et p. 443 : Composition de plusieurs espèces de corps gras.

(6) Wynter et Robertson, *Abstracts of Procedings of Chemical Society*, vol. 5, p. 5. Séance du 24 janvier 1889. Chevreul vivait encore au mois de janvier 1889 ; il mourut le 9 avril de cette même année à l'âge de 103 ans.

(7) Bell et Lewin, *The Chemistry of Foods*, vol. 7, p. 44. D'après J. Lewkowitsch, *Chemical Technologie and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 5e édition anglaise, vol. 2, p. 811, 1914, Macmillan and Co, London.

La méthode de diffusion fractionnée.

La lecture du travail de Chevreul sur la graisse de beurre et la conclusion que les progrès accomplis depuis plus d'un siècle dans la connaissance chimique des lipides permet d'en tirer aujourd'hui, nous ont amené à penser que les progrès de la technique moderne et l'emploi des nombreux dissolvants organiques devenus usuels, permettraient d'obtenir de la méthode de dissolution fractionnée beaucoup plus qu'on n'en a obtenu jusqu'ici. On ne l'utilise guère, en effet, que pour extraire et purifier les glycérides solides par cristallisation dans l'acétone, l'éther, le chloroforme, etc.; parfois on a agité, dans une ampoule à décantation, une huile avec un solvant qui ne lui est pas miscible; l'émulsion formée se sépare par le repos en deux phases liquides superposées. La distillation de celle qui est surtout constituée par du dissolvant permet d'en retirer la petite quantité de matière dissoute. Le procédé est laborieux et extrêmement long, les résultats qu'on a pu en tirer sont, à de rares exceptions près, hors de proportion avec l'effort qu'il faut s'imposer pour les obtenir.

Pour rendre ce procédé plus pratique, nous avons essayé d'appliquer à l'épuisement d'un corps gras par un solvant non miscible, l'un des appareils de laboratoire utilisés depuis longtemps sous le non assez impropre de « perforateurs ». Ils ont été imaginés depuis déjà longtemps pour extraire certaines substances organiques de leurs solutions aqueuses par application de la loi du coefficient de partage. (Extractions des alcaloïdes, de la caféine, des acides benzoïque et salicylique, etc.). L'emploi de ces appareils permet d'éviter la formation des émulsions stables qui prennent si souvent naissance lorsqu'on agite avec l'éther de pétrole, du chloroforme, etc., des solutions aqueuses complexes.

Deux physiologistes japonais, Kumagawa et Suto (8), ont imaginé en 1903 un petit appareil permettant d'épuiser un liquide aqueux pour un solvant volatil de faible densité; il est inspiré de celui de Soxhlet pour l'épuisement des substances solides pulvérulentes; le croquis eu est représenté page 65, fig. 1.

Les deux savants japonais ont appliqué leur appareil à la détermination quantitative des graisses dans divers liquides retirés des organismes animaux (sang, sérum, lymphe, lait, etc.), après peptonisation des albuminoïdes qu'ils contiennent. Les dimensions en sont faibles, 100 cm^3 de capacité utile; on pouvait y traiter, pour l'extraction des lipides, 10 cm^3 de lait après dilution à 100 cm^3 avec une solution chlorhydropepsique servant à la digestion préalable des albumines.

Un appareil semblable, construit à une échelle dix fois plus grande serait d'un prix élevé et d'un maniement délicat, mais il est possible d'imaginer des « perforateurs » de plus grande capacité moins fragiles et moins coûteux (9).

(8) Kumagawa et Suto, *Ueber die Bestimmung des Fettgehaltes tierischer Flussigkeiten*, *Hofmeister's-Beiträge*, 1903, t. 4, p. 185.

(9) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1932, vol. 51, p. 870.

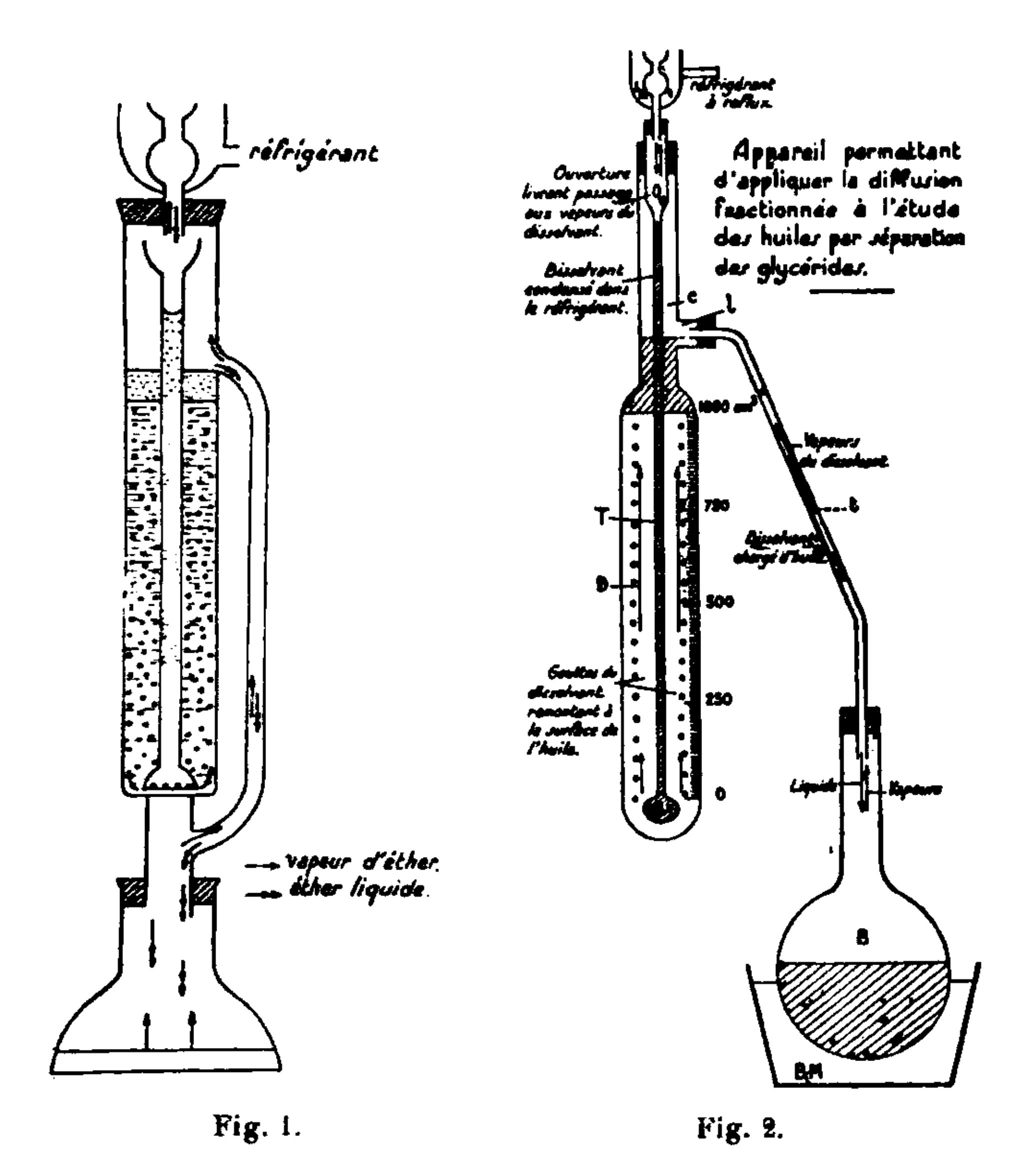


Fig. 1. Fig. 2.

Le croquis représenté sur la figure 2 est celui d'ua appareil que nous avons fait construire au début de 1927 dans le but d'étudier la séparation des glycérides de l'huile de ricin par dissolution sélective an moyen de l'essence de pétrole légère. Bien que nous ayons reconnu par la suite que des appareils du même genre, destinés à d'autres applications, figurent dans certains catalogues étrangers, nous croyons utile d'en décrire ici les différentes parties et d'en indiquer le fonctionnement.

Le cylindre D représente une éprouvette graduée de forme haute munie à sa partie supérieure d'un goulot allongé et large C portant vers le quart de sa hauteur une tubulure latérale *l* ; il constitue la partie essentielle de l'appareil ; au lieu de l'appeler « perforateur » nous préférons pour des raisons qui seront exposées plus loin, lui donner le nom de « diffuseur ». A l'intérieur de ce cylindre D on dispose un long tube vertical dirigé suivant son axe et terminé, en bas par une petite sphère creuse percée de petits orifices alignés dans son plan équatorial, en haut par une portion de tube de diamètre plus large percé d'une ouverture O. Ce tube est monté dans le bouchon qui ferme le goulot du diffuseur; on s'arrange, dans le

montage, pour que l'ouverture O se trouve placée un peu au-dessous du bouchon. On fixe un réfrigérant à reflux dans l'extrémité supérieure de ce tube qui fait saillie hors du bouchon obturant le goulot. D'autre part, on adapte à la tubulure latérale *l*, un tube d'assez large diamètre *t*, convenablement courbé, et dont l'autre extrémité est engagée au moyen d'un bouchon dans le col d'un ballon B placé dans un bain-marie B M pouvant être chauffé au moyen d'une résistance électrique.

Le fonctionnement de l'appareil est très facile à comprendre : l'huile que l'on désire fractionner est préalablement saturée du dissolvant choisi (alcool, alcool méthylique, acétone, essence légère de pétrole, etc.). On en remplit l'éprouvette graduée D (diffuseur) jusqu'au trait de jauge indiquant 1000 cm³. On verse dans le ballon B une quantité de dissolvant suffisante pour le remplir aux deux tiers et on le relie au moyen du tube *t* (10) à la tubulure latérale *l*.

La mise en marche est très facile. Il suffit de chauffer le bain-marie avec une résistance convenablement choisie pour maintenir le liquide contenu dans le ballon B en état d'ébullition assez vive. Les vapeurs cheminent dans le tube *t*, arrivent dans la partie supérieure du diffuseur, passent par l'ouverture O, seule issue qui lui soit ménagée, et vont se condenser dans le réfrigérant ascendant. Le solvant condensé s'écoule par le tube central T et va sortir au fond du diffuseur par les petits orifices ménagés dans la sphère creuse qui termine cette sorte d'entonnoir à longue douille. Le solvant moins dense que l'huile remonte à la surface en traversant sous forme de gouttes la colonne liquide contenue dans le diffuseur.

On peut maintenir pendant plus longtemps le contact des bulles de dissolvant avec l'huile en faisant obstacle à leur ascension par divers moyens ; le plus simple consiste, d'après notre expérience, à introduire dans le diffuseur de courts fragments de tube de verre mince qui diminuent relativement peu le volume libre et obligent le solvant à parcourir la colonne à fractionner en suivant une marche en zigzags. Pendant leur ascension, les gouttes du dissolvant entraînent les parties les plus solubles de l'huile ; chaque goutte peut être considérée comme nn petit ballon dont les parois sont traversées par les molécules des glycérides, avec une vitesse inégale. C'est cette considération, assez en accord avec la réalité des faits, qui nous a amené à appeler l'appareil « diffuseur » au lieu de « perforateur ». Ce dernier mot ne correspond en effet à rien de réel puisqu'il est de l'essence même des liquides de ne pouvoir être percés de trous.

Le dissolvant chargé des matières qu'il a dissoutes au passage retourne finalement dans le ballon B par la tubulure *l* dont le diamètre doit être assez large pour que vapeurs et liquides puissent y circuler en sens inverse sans se gêner. Si la résistance électrique qui sert à chauffer le bain-marie a été convenablement choisie, aucun engorgement n'est à craindre et l'appareil fonctionne

(10) Il est bon de garnir d'nn revêtement calorifuge le tube *t*.

presque sans surveillance. On peut facilement suivre la marche d'une opération en lisant de temps en temps le niveau occupé par l'huile sur la graduation du diffuseur. Chaque fois que l'on estime que la quantité dissoute est suffisante, on arrête le chauffage, on verse le liquide du ballon dans un flacon préparé à l'avance pour le recevoir, on le remplace par une nouvelle quantité de dissolvant et on remet l'appareil en marche.

L'expérience nous a montré qu'il n'y a pas intérêt à faire plus de cinq à six fractions si l'on veut qu'il existe entre chacune d'elles des différences assez marquées. Il est inutile d'entraîner la dernière fraction par le dissolvant, on la retire du diffuseur en démontant l'appareil.

La récupération des fractions est le point le plus délicat de l'opération. Pour pouvoir les comparer entre elles, il est de toute nécessité de les débarrasser complètement des dernières traces de dissolvant qu'elles retiennent. Voici comment on peut y parvenir d'une manière à peu près satisfaisante :

Après avoir distillé tout ce qui peut-être chassé à la température du bain-marie d'eau bouillante, on abaisse la pression en reliant l'appareil distillatoire à une trompe à eau. On termine en ajoutant à l'huile restant dans le ballon un à deux centimètres cubes d'eau ; le ballon est chauffé au bain-marie pendant que la tubulure est reliée directement à la trompe. Les vapeurs qui se dégagent de l'huile provoquent presque toujours une mousse abondante que l'on brise par agitation. Lorsque la petite quantité d'eau ajoutée a été chassée, on recommence la même opération autant de fois qu'il est nécessaire pour que l'huile chaude ne présente plus l'odeur du solvant employé. Sur les fractions ainsi nettoyées on opère les déterminations physiques et chimiques susceptibles de déceler leurs différences.

Le fractionnement par le même procédé peut être repris par chacune d'elles, si l'on a préparé une quantité suffisante, et l'on pourra de la sorte diviser en 15, 20, 25 parties une certaine quantité d'huile. Parmi celles-ci il s'en trouvera qui se ressembleront assez pour qu'il soit possible de les réunir et de recommencer un fractionnement sur elles. On conçoit qu'on pourra de la sorte isoler des espèces chimiques voisines de l'état de pureté.

L'opération a de nombreux points communs avec une distillation fractionnée. Distiller c'est entraîner des vapeurs au moyen d'un courant gazeux ; aucune distillation, surtout sous basse pression, n'est possible sans entrée de gaz ; le mélange des vapeurs entraînées varie à chaque instant suivant la tension de vapeur de chaque espèce présente et la proportion qui en existe dans le liquide en ébullition.

Dans la diffusion fractionnée, tel est le nom que nous voudrions voir adopter pour cette méthode, la tension de vapeur est remplacée par la tension de dissolution et le courant de gaz par un courant de dissolvant, mais tandis qu'il suffit pour balayer une grande masse de vapeurs d'une faible entrée de gaz, il faut au contraire une grande masse de dissolvant pour entraîner peu de matières dissoutes ; la séparation des divers constituants n'est pos-

sible qu'à ce prix. Comme dans une distillation la composition des matières entraînées varie à chaque instant.

Nous ne pousserons pas plus loin ce parallèle; les avantages du procédé de diffusion fractionnée sont d'être applicables lorsque la distillation ne l'est pas, ou bien encore lorsque le point d'ébullition des substances à séparer est très élevé et que de nombreux tours de fractionnement sont nécessaires pour isoler des espèces chimiques de constitution voisine. En pareil cas les pertes par formation de matières goudronneuses deviennent à la longue fort importantes, sans parler des isomérisations (racémisations ou autres) que peuvent provoquer de nombreux chauffages à température élevée.

Les inconvénients de la diffusion fractionnée sont une plus grande lenteur de travail, l'absence du repère précieux qu'est le point d'ébullition et la difficulté qu'on éprouve à éliminer complètement le solvant des diverses fractions.

Nous estimons cependant, pour l'avoir pratiquée depuis plus de cinq ans, tant au laboratoire, qu'au moyen d'un appareil semi-industriel, que la méthode qui fut chère à Chevreul, rajeunie grâce aux ressources en matériel et en dissolvant dont nous disposons aujourd'hui, pourra rendre en bien des cas de très utiles services.

***

Nous ne saurions en donner de meilleures preuves qu'en exposant sommairement les résultats qu'elle nous a fournis dans diverses études actuellement en cours ou en voie d'achèvement et qui feront chacune l'objet d'une publication ultérieure.

Nous avons appliqué la diffusion fractionnée à l'étude :

1° De l'huile de ricin ;
2° De l'huile d'arachide;
3° De l'huile de foie de Liche, Scymnorhinus Lichia, Bonnaterre ;
4° D'une huile de vaseline médicinale de 1908.

Huile de ricin.

Le dissolvant employé était l'essence légère de pétrole passant à la distillation entre 60 et 80°, qualité couramment employée dans les huileries modernes qui travaillent par le procédé mixte de pression et de dissolution. On trouvera dans le tableau suivant quelques données numériques exprimant les propriétés physiques et chimiques de l'huile de ricin initiale et celles des fractions en lesquelles elle a pu être divisée par la méthode de diffusion fractionnée.

Comme on peut en juger, ce premier fractionnement a permis d'obtenir en partant de l'huile de ricin pharmaceutique du commerce une série d'huiles de qualité différente. Il existe entre les propriétés physiques et chimiques de la fraction 1, partie la plus soluble dans l'essence légère de pétrole, et celles de la fraction 6 où se sont accumulés les éléments les moins solubles, des écarts importants.

Fractionnement d'une huile de ricin pharmaceutique par l'essence de pétrole Eb. 60° 80°.

	Poids en g.	0/0 de l'huile totale	Rotation à 15° pour la raie D au tube de 1 dm. α_D^{15}	Densité à 15° D_{15}	Indice de réfraction par rapport à l'air, pour la raie D à 15° n_D^{15}	Indice d'iode (méthode de Hanus) contact 2 heures	Indice d'acétyle (Méthode de E. André) acétylation 1 h. saponification 1 h 1/2
Huile totale	»	»	+ 4°25'	0,9635	1,4804	84,6	179,9
Fractions							
1	240	18,7	+ 3,50'	0,9569	1,4809	89,2	155,6
2	130	10,1	+ 4,0'	0,9594	1,4796	87,1	163,8
3	230	17,9	+ 4.16'	0,9603	1,4800	86,3	170,2
4	234	18,2	+ 4,42'	0,9646	1,4800	85,1	182,5
5	117	9,1	+ 4,51'	0,9671	1,4813	83,5	195,2
6	334	26,0	+ 4,53'	0,9688	1,4817	82,1	200,2

La densité varie de 0,957 (fraction 1) à 0,969 (fraction 6) soit une différence de 12 unités.

La déviation polarimétrique passe de + 3°,50' à + 4°,53' comportant : 1° 3' d'écart soit 27 0/0, la valeur la plus basse étant prise pour unité.

Quant à l'indice d'acétyle, l'écart entre ses extrêmes est de 45 unités représentant 29 0/0 d'élévation par rapport à la valeur la plus faible.

La méthode a permis d'accumuler dans les fractions de tête les glycérides mixtes, stéaro-ricinoléique, oléoricinoléique et linoléoricinoléique et dans la fraction de queue un glycéride dioxystéaro-ricinoléique. La séparation des glycérides de l'huile de ricin par cette méthode fera l'objet d'un mémoire détaillé qui sera publié ultérieurement.

Huile d'arachide.

Fractionnement en cinq parties d'une huile d'arachide du commerce.

Dissolvant employé : Alcool à 95°, 66 parties ; acétone, 33 parties (en volume) :

	Densité à + 15°	Indice de réfraction n_D^{15}	Indice de saponification	Indice d'iode
Huile primitive	0,9160	1,4736	186,6	90,2
Fractions				
1	0,9205	1,4752	185,7	92,4
2	0,9190	1,4752	188,9	93,5
3	0.9165	1,4730	185,1	95,1
4	0,9165	1,4723	184,6	88,1
5 a	0,9160	1,4702	183,6	87,5
5 b	0,9135	1,4690	181,5	79,0

La fraction 5 qui avait la consistance du miel épais a laissé séparer une partie solide, cristalline, qui a pu être essorée et que nous avons appelée fraction 5 *b*, la partie liquide étant la fraction 5 *a*. Le point de fusion de la fraction 5 *b* était de 26–27°. Diverses

raisons sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir dans une publication ultérieure, nous ont amené à conclure que la fraction 5 *b* contient la presque totalité des glycérides dans la composition desquels entrent les acides saturés de haut poids moléculaire qui furent pendant longtemps désignés en bloc sous le nom d'acide arachidique.

Huile de foie de Liche, *Scymnorhinus Lichia* (*Bonnaterre*).

L'huile de foie de Liche est extraite d'un petit squale sur lequel nous avons donné divers renseignements dans une précédente publication (11).

L'application de la méthode de diffusion fractionnée à l'analyse de cette huile de composition très spéciale est l'objet d'un travail particulier que nous poursuivons en collaboration avec un de nos élèves ; nous en indiquerons seulement les premiers résultats.

Nous rappellerons d'abord que l'huile étudiée est constituée par un mélange de principes immédiats divers. L'échantillon qui nous a servi de matière première avait fourni à la saponification :

Acides gras 0/0 64
Matières insaponifiables 0/0 36
Glycérol 0/0 1,34

Les matières insaponifiables sont constituées par un mélange de carbures d'hydrogène et d'alcools. Les carbures sont des composés fortement non saturés de haut poids moléculaire dont l'ensemble est désigné en bloc sous le nom de squalène ; quant aux alcools, ils contiennent en proportion dominante des glycols particuliers découverts par les chimistes japonais Tsujimoto et Toyama (12) qui les ont appelés alcools batylique, chimylique et sélachylique.

L'analyse immédiate des huiles de foie de squales riches en carbures d'hydrogène n'avait encore été tentée par aucun chimiste. Nous indiquons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus en appliquant la diffusion fractionnée à l'huile de foie de Liche. Le dissolvant choisi à la suite de divers tâtonnements était constitué par un mélange d'acétone : 1 partie, et d'alcool méthylique : 3 parties (en volume).

Huile primitive	Indice de réfraction	Déviation polarimétrique tube de 1 dcm. α_D^{20}	Indice de saponification
Fractions	1,4871	— 1°29′	69
1	1,4931	— 0°36′	34
2	1,4912	— 0°50′	47
3	1,4877	— 1°10′	69
4	1,4760	— 3°10′	129

(11) *Ann. chim.* (10), 1927, t. 7, p. 69-113.
(12) *Chemische Umschau*, 1922, t. 29, p. 27, 35, 48.

Application de la méthode de diffusion fractionnée à l'étude d'une huile de vaseline pharmaceutique.

Nous donnons pour terminer les premiers résultats que nous a fourni le fractionnement d'une huile de vaseline pharmaceutique ; ils montrent le parti que l'on peut tirer de la méthode de diffusion fractionnée pour étudier les mélanges de carbures d'hydrogène de haut poids moléculaire que sont les huiles minérales. Sans doute il est possible dans la plupart des cas de distiller ces huiles sous un vide très poussé ; mais outre l'intérêt que peut présenter la comparaison des résultats obtenus par les deux procédés, le point d'ébullition élevé des constituants de ces huiles amène presque toujours des pertes par formation de matières goudronneuses lorsqu'on les soumet à une série de distillations dans le but d'en séparer les divers principes immédiats qu'elles contiennent.

Par ailleurs, il apparaît avec évidence que la méthode de diffusion fractionnée convient plus particulièrement pour essayer d'isoler les composés optiquement actifs des huiles lourdes de pétrole parce qu'elle permet d'éviter l'action racémisante de la chaleur par chauffages répétés de ces substances jusqu'à leur point d'ébullition.

Huile de vaseline pharmaceutique correspondant aux prescriptions de la Pharmacopée françaises.

	Densité à + 15°	Indice de réfraction n_D^{17}	Déviation polarimétrique tube de 10 cm. α_D^{20}
Huile initiale	0,8760	1,4820	1°32′
Fractions			
1	0,8721	1.4791	0,56′
2	0,8747	—	1,18′
3	0,8761	—	1,32′
4	0,8766	—	1,32′
5	0,8783	—	1,48′
6	0,8776	1,4836	1.43′

* * *

Les exemples d'application de la méthode de diffusion fractionnée que nous avons donnés suffisent, croyons-nous, à montrer qu'elle peut être appliquée dans des cas fort différents et qu'on peut en attendre des résultats utiles. Sans doute, elle ne permettra pas de résoudre toutes les difficultés et il serait outrecuidant de croire dans des cas aussi difficiles que l'analyse immédiate des huiles lourdes de pétrole, elle apportera, comme d'un coup de baguette magique, la solution tant cherchée d'un problème reste jusqu'ici insoluble. Mais, ne ferait-elle avancer que d'un pas nos connaissances dans ce chapitre de la Chimie organique, demeuré si obscur, que nous nous estimerions largement payés de nos efforts.

Dans la chimie spéciale des lipides la méthode donnera certai-

nement des satisfactions meilleures parce que les moyens d'investigation sont plus nombreux et plus étendus dans ce chapitre. En tout cas, l'exemple de Chevreul qui isola sans l'avoir jamais su le premier glycéride mixte par des traitements méthodiques et répétés de la graisse de beurre au moyen de l'alcool, à une époque où il n'existait ni formules, ni doctrine chimique susceptibles de le guider dans ses expériences, est une des preuves les plus éclatantes que les vérités qui reposent sur des observations expérimentales précises et bien conduites sont des vérités définitives parce qu'elles sont indépendantes de toutes les théories.

N° 6. — Contribution à l'étude des minerais d'uranium-radium portugais ; par M. Charles LEPIERRE.

(21.10.1932.)

Le Portugal est un des rares pays d'Europe dont le sol renferme de grandes quantités de minerais d'uranium-radium. Aussi dès la découverte de M. et Mme *P. Curie*, l'attention des élèves et collaborateurs de ces savants fut-elle attirée sur les possibilités d'extraction du radium des minerais portugais. Jusqu'en 1910 on traita ces minerais en France puis au Portugal où l'on fonda quelques usines dont la plus importante fut celle de *Barracão*, près de *Guarda*. Une étude sur les minerais portugais et leur formation nous a semblé intéressante, les opinions à ce sujet étant fort divergentes. C'est le résultat d'une dizaine d'années de recherches et de notre long contact avec l'industrie du radium au Portugal que nous résumerons ici, nous limitant à l'étude des minerais, du point de vue chimique et minéralogique.

Gisements. — Les gisements urano-radifères se trouvent dans le massif granitique de la *Serra d'Estrela* au nord et à l'est de cette chaîne ; on les trouve surtout dans les districts de Guarda et de Viseu et un peu dans celui de Castelo Branco. C'est donc, par rapport à l'ensemble de la masse granitique du pays, une zone assez limitée. Le nombre officiel des concessions était de 99 (1929) : 82 d'uranium-radium, 4 d'U-Ra et tungstène et 13 d'U-Ra et étain. Ces concessions occupent 5000 hectares.

L'altitude de la région varie de 350 à 1000 m. Les filons généralement étroits sont de nature pegmatique. La roche, très dure, est souvent kaolinisée.

Minerais. — On divise généralement les minerais radio-actifs en 3 classes : 1° *minerais primaires*, restés inaltérés dans la roche éruptive (Monazite, Samarskite, Betafite, etc.) ; 2° *minerais de transformation*, produits par l'action des agents géologiques et restés en général sur place (Pechblende, Bröggerite) ; 3° *minerais d'altération*, résultant d'une transformation plus profonde par les mêmes agents ou par d'autres et surtout, d'après la plupart des minéralogistes, sous l'action de l'eau, de l'oxygène, de l'acide carbonique.

Nous y ajoutons l'action de l'acide sulfurique provenant de l'oxy-

dation des sulfures, dont nous démontrons plus loin le rôle important.

Les minerais trouvés au Portugal sont : 1° le *minerai dit noir*; 2° l'Autunite $(PO^4)^2(UO^2)^2Ca.8H^2O$; 3° la *Chalcolite* ou *Torbernite* $(PO^4)^2(UO^2)^2Cu.10H^2O$. On n'a trouvé ni Carnotite, ni minéraux complexes (Betafite, Samarskite, Euxénite, etc.). Le *Thorium* et ses dérivés semblent être absents des minerais portugais et au cours de plus de 20 ans de recherche et de 15 ans de fabrication on n'a jamais observé que nous sachions, de troubles de mesures causés par ces corps radioactifs; la recherche chimique du Thorium n'a également donné que des résultats négatifs.

Au Portugal les *minerais primaires* sont jusqu'à ce jour inconnus : les *minerais de transformation* y sont peut-être représentés par le *minerai dit noir* qui s'altérant plus profondément, donnent l'autunite et la chalcolite (*minerai d'altération*).

Minerai dit noir. — Le minerai d'Uranium noir ně se trouve qu'en profondeur, les minerais jaunes ou verts (minerais clairs), formés d'autunite ou de chalcolite se trouvent à la surface, ou à peu de profondeur. C'est ce que l'on observe dans les mines les plus étudiées, *Urgeirica* (Nellas) et *João Antão* (Belmonte), sur chacun des versants de la Serra d'Estrela.

Ainsi à Urgeiriça, à 150 mètres de profondeur, c'est encore le minerai noir, plus ou moins terreux que l'on observe. Il se peut qu'à un niveau inférieur on trouve la véritable pechblende ou même l'oxyde noir uraneux UO^2.

La pechblende *pure* n'a pas encore été signalée d'une manière formelle au Portugal; quelques rares échantillons rappellent vaguement cette espèce. En tout cas le minerai *noir* portugais est tout à fait distinct de la pechblende de Jachymov.

Pour nous et pour les mineurs portugais, le minerai primitif serait UO^2 qui s'oxydant donnerait des minerais type pechblende : $3UO^2 + O^2 \rightarrow U^3O^8$.

Le *minerai noir* est, au moins jusqu'à 150 mètres (Urgeiriça), un produit d'altération des oxydes UO^2 ou U^3O^8 ; ce minerai est *toujours accompagné* de phosphates, de sulfures, de sulfates.

Ceci résulte de longues recherches analytiques effectuées sur les minerais d'Urgeiriça (Lepierre) et sur ceux de João-Antão (Pio Leite). Les procédés mécaniques et physiques de purification des produits noirs ne nous ont jamais donné des oxydes purs.

Rappelons que dans leurs publications ou communications, De Launay, Maurice Curie, Boursat, A. Viana, Corrêa de Mello, considèrent aussi le *minerai noir* comme un terme de transition de la pechblende aux phosphates, ces auteurs ne semblent faire jouer aucun rôle aux *sulfures* présents dans le minerai. Pour nous au contraire le rôle joué par les sulfures facilement oxydables et surtout les pyrites est, nous le verrons, fondamental.

Minerais clairs. — Ces minerais bien connus sont représentés au Portugal par deux espèces seulement : l'Autunite et la Chalcolite déjà citées. L'Autunite se présente sous deux aspects différents : beaux cristaux, brillants, jaune d'or ou poudre ou imprégnation

jaunâtre, apparemment amorphe. De même pour la Chalcolite (beaux cristaux verts ou poudre).

Etude chimique des minerais noirs. — Le minerai d'*Urgeiriça*, dont la composition est fort complexe a été soumis à une analyse détaillée. Dans ce but, la mine nous envoya des échantillons pris dans des conditions différentes : à 15 mètres et à 95 m. de profondeur : minerais décomposé, non décomposé, plus ou moins décomposé.

L'analyse des minerais non décomposés et décomposés fut poussée le plus loin possible : 1° analyse élémentaire ; 2° répartition du soufre (1); 3° dosage du radium ; 4° reconstitution probable du minerai. Les tableaux I et II donnent les résultats.

TABLEAU I.

Minerai d'Urgeiriça

		N° 1 15 m. profond. non décomposé	N° 2 15 m. profond. décomposé	N° 3 95 m. profond. non décomposé	N° 4 95 m. profond. décomposé
Perte au rouge......		4,35	3,17	5,54	2,55
Oxyde d'urane......	U^3O^8	5,60	1,34	9,43	0,56
Acide phosphorique.	P^2O^5	0,138	0,266	0,240	0,210
Silice..............	SiO^2	64,30	74,88	55,22	69,43
Acide titanique......	TiO^2	0,09	0,10	0,12	0,11
Chlore..............	Cl	0,01	0,013	0,02	0,014
Fluor..............	F	0,05	0,07	0,06	0,06
Soufre des sulfures..	S	2,131	0,179	4,042	4,198
Acide sulfurique....	SO^3	0,712	0,042	0,490	0,830
Alumine............	Al^2O^3	9,45	11,254	11,07	10,10
Oxyde ferrique......	Fe^2O^3	2,38	3,760	5,36	5,557
Chaux..............	CaO	3,46	1,700	1,75	1,42
Magnésie...........	MgO	0,67	0,700	0,73	0,59
Soude..............	Na^2O	0,92	0,12	0,95	1,52
Potasse............	K^2O	1,41	1,39	0,62	1,39
Lithine............	Li^2O	traces	traces	0,022	0,012
Manganèse (oxyde)..	MnO	0,004	0,002	0,005	0,001
Arsenic............	As	0,01	0,003	0,131	0,001
Cuivre.............	Cu	0,05	0,03	0,208	0,06
Plomb..............	Pb	1,004	0,752	3,656	1,224
Acide tungstique....	WO^3	0,06	0,020	0,015	0,010
Nickel.............	Ni	0,02	0,009	0,016	0,013
Cobalt.............	Co	traces	traces		traces
Zinc...............	Zn	0,037	0,021	0,040	0,027
Argent.............	Ag	0,002	0,001	0,004	0,002
		99,878	99,822	99,739	99,909
Bi, V, Sn, Au. Sb, Hg, Cd, Pt, Tl, Cr, Th, Ba, Sr. Cs, Rb..		néant ou ind.	néant ou ind.	néant ou ind.	néant ou ind.
Argent : (p. Tonne)..........		18 g.	10 g.	38 g.	16 g.
Radium :					
$Br^2Ra.2.aq.$ (P. Tonne)......		28 mg.36	6 mg,88	49 mg,41	2 mg,48
Ra —		15,20	3,69	26,48	1.33
Rapport $\frac{Ra}{U}$		$3{,}20.10^{-7}$ (1)	$3{,}25.10^{-7}$ (2)	$3{,}31.10^{-7}$ (3)	$2.80.10^{-7}$ (4)

(1) Ra/U 15,20 : $47{,}5.10^6$.
(2) — 3,69 : $11{,}36.10^6$.
(3) — 26.48 : $80{,}0.10^6$.
(4) — 1,33 : $4{,}75.10^6$.

(1) Confiée à C. Caldeira.

Tableau II.

Minerai d'Urgeiriça, constitution probable.

	N° 1 15 m. profond. non décomposé	N° 2 15 m. profond. décomposé	N° 3 95 m. profond. non décomposé	N° 4 95 m. profond. décomposé
Composés uraniques :				
Oxyde d'uraninm libre U^3O^8..	5,055	0,289	8.48	—
Autunite $(PO^4)^2(UO^2)^2Ca$	0,748	1,442	1,301	0,766
Sulfures :				
Galène PbS	4,723	0,868	4,221	1,413
Pyrite de fer FeS^2...........	2,720	0,034	5.068	7,367
Chalcopyrite $CuFeS^2$	0,140	0,080	0,603	0,172
Blende ZnS	0,055 } 7,680	0,031 } 1,032	0,060 } 11,161	0,040 } 9,014
Sulfnre de Nickel NiS (traces de Cobalt)	0,030	0,013	0,024	0,020
Mispickel FeAsS	0,021	0,006	0,285	0,002
Sulfates :				
Snlfate ferrique $(SO^4)^3Fe^2$....	1,187	0.070	0,817	1,417
Autres minéraux :				
Wolfram $WO^4(Fe, Mn)$........	0,080	0,027	0,021	0,013
Roche feldspathique kaolinisée et micacée..........	45,85	53,53	45,698	42,846
Quartz SiO^2.................	34,30	40,08	25,22	41,43
Acide titanique TiO^2.........	0,09	0,10	0,12	0,11
Argent	0,002	0,001	0,004	0,002
Lithium	traces	traces	—	—
Fluor (1)....................	0,05	traces	traces	—
Chlore (1)...................	0,01	0,083	0,08	—
Apatite $3(PO^4)^2Ca^3Ca(F^2Cl^2)$..	—	—	—	0,234
Perte au ronge.............	4,35	3,17	5,54	2,55
	99,411	99,824	98,442	98,382
Ra. par Tonne	15,20 mg.	3.60 mg.	20,48 mg.	1,33 mg.

(1) de l'apatite.

On voit que les éléments les plus variés font partie du minerai : 1° il y a plus d'uranium dans les minerais non décomposés que décomposés ; 2° à 95 m. la teneur en U est plus élevée qu'à 15 m. ; 3° *l'acide phosphorique existe en quantité à peu près égale à tous les niveaux*, que le minerai soit altéré ou non ; 4° le chlore et le fluor sont ici des éléments de l'apatite. L'arsenic, le lithium, le cuivre, le nickel, le zinc, le plomb existent aux deux niveaux. *Aucun rapport* entre le plomb et l'uranium ou le radium. Ce que démontre le petit tableau suivant :

Minerai	Pb 0/0	U^3O^8 0/0	Ra (mg.) par T	Rapport Boltwood
1. non décomposé 15 m..........	4,004	5,60	15,2	$3{,}2.10^{-7}$
2. décomposé 15 m..........	0,752	1,34	3,69	3,25 —
3. non décomposé 95 m..........	3,656	9,43	26,48	3.31 —
4. décomposé 95 m..........	1,224	0,56	1,33	2,80 —

Rapport Boltwood. — Le rapport $\frac{Ra}{U}$ est constant et normal (3,2 à $3.3.10^{-7}$) pour les échantillons n°s 1, 2 et 3 ; mais il tombe à 2,80 pour le n° 4 (95 m., décomposé).

L'analyse démontre la présence d'éléments relativement rares ;

le *titane*, *l'argent*, le *nickel*, le *cobalt*, le *tungstène* : mais la recherche de certains éléments intéressants au point de vue de la radioactivité (*thorium*, *bismuth*, *vanadium*, *baryum*) a été infructueuse ; l'analyse spectrale donnerait peut-être des résultats positifs. Les autres éléments dosés appartiennent à la masse granitique, plus ou moins altérée, de la région.

Le soufre dans le minerai d'Urgeiriça. — Le soufre est un des facteurs importants de ces minerais ; les sulfures primitifs, sous l'influence de l'air et de l'eau s'oxydent ; les sulfates et l'acide sulfurique formés précipitent le radium.

Le *soufre total* a été dosé, après oxydation à l'eau régale, en tenant compte de la présence du plomb. Le dosage des *sulfates*. produit d'oxydation des sulfures, est plus délicat ; les sulfates existant dans le minerai sont tous, sauf celui de radium (dont la masse ne pouvait avoir d'influence) solubles dans ClH dilué à chaud, toutefois l'expérience nous a prouvé que pendant cette attaque acide certains sulfures s'oxydaient, d'où augmentation du poids des sulfates. Mais en faisant la dissolution chlorhydrique en gaz inerte (CO^2) il n'y a pas d'oxydation et le dosage des sulfates est correct.

Cette observation est importante non seulement du point de vue analytique, mais des points de vue industriel et minéralogique. En effet elle explique l'augmentation des sulfates solubles dans les minerais exposés à l'air, en milieu acide, soit à la mine, soit à l'usine. De plus elle démontre que dans tout traitement industriel acide, les sulfates augmenteront ; c'est ce qui ressort du tableau suivant :

Profondeur	Etat du minerai	Soufre total 0/0	Soufre des sulfates (ClH dilué) I 0/0	Soufre des sulfates (gaz inerte) II 0/0	Rapport $\frac{S (de SO^4)}{S total}$ I 0/0	Rapport $\frac{(S de SO^4)}{S total}$ II 0/0
15 m.	Décomposé	0,196	—	0,017	—	17,7
	Assez décomposé	4,096	0,604	0,485	14,7	11,8
	Non décomposé	2,436	0,363	0,285	14,9	11,7
95 m.	Décomposé	4,538	0,727	0,340	16,02	7,5
	Assez décomposé	3,507	0,360	0,211	10,26	6,01
	Non décomposé	4,220	0,270	0,196	6,4	4,64

On voit aussi que les sulfates existent aux 2 étages et aussi bien dans le minerai tel quel, que dans le minerai décomposé ; la *sulfatisation* est plus élevée vers la surface, ce qui est logique ; à 95 m., elle atteint 5 0/0 en moyenne du soufre total et à 15 m. 11 à 17 0/0. Cette teneur en SO^4 est plus que suffisante pour *insolubiliser sur place* tout le radium existant si les circonstances sont favorables à la dissolution de la partie uranique (action des eaux acides provenant de l'oxydation des sulfures, surtout la pyrite) ; la teneur en SO^4 est plus élevée dans le minerai altéré.

En réalité *le minerai considéré au point de vue chimique et minier comme non décomposé*, est déjà en *voie de profonde altération*.

Le minerai d'*Urgeiriça* est donc très complexe ; d'une manière générale il est formé d'un mélange de sulfures (galène, blende,

pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite) faciles à reconnaître. On y trouve la roche constitutive de la région, les granites à mica blanc (pegmatites remplissent les filons (Ing. A. Vianna); granite plus ou moins kaolinisé; le tout accompagné des minéraux communs à ces formations (apatite, wolfram, ilménite, mica lithifère, etc.). A la surface et à l'intérieur de cette masse se trouve l'imprégnation quelquefois légère, quelquefois plus abondante, de composés uraniques et avec eux le radium.

Dans quel état l'Uranium se trouve-t-il dans le minerai noir?

Le minerai noir contient toujours du phosphore; s'agit-il d'un phosphore uraneux, d'un sulfure uraneux? hypothèses qui ont été formulées. Par nous il s'agit d'un mélange de phosphates uraniques et d'oxyde uraneux, ou uraneux-uranique.

Remarquons en effet que l'acide phosphorique existe aussi bien en surface qu'à 15 m. de profondeur ou à 95 m. (voir le tableau I) et cela en quantité assez semblable. Comme d'autre part nous démontrons que la *sulfatisation* se poursuit au moins jusqu'à 95 m. (elle y atteint même le maximum dans le minerai n° 4), il en résulte qu'à ce niveau le minerai est déjà très modifié dans sa contexture primitive; aussi, au lieu d'y trouver seulement de l'apatite, y trouve-t-on le plus souvent de l'*Autunite* et de la *Chalcolite*; si la loupe ou le microscope ne révèlent pas ces phosphates, n'oublions pas que les éléments de leur formation y sont présents et que sous l'influence continue de l'eau, de l'air, des liquides acides, venant de la surface *il se formera tôt* ou *tard* des autunites, des chalcolites.

La quantité d'acide phosphorique peut être suffisante pour transformer tout l'uranium en phosphate (c'est le cas du n° 5, 95 m. décomposé), il y aura *même excès* de phosphore (apatite libre).

Dans les 3 autres échantillons, au contraire, l'acide phosphorique est *insuffisant* pour donner les phosphates uraniques; il y aura, à côté l'un de l'autre, autunite ou chalcolite et *oxyde d'urane libre*. Quelle est la formule de cet oxyde? nous ne le savons au juste; il faudrait séparer cette espèce pure, mais je l'ai dit les essais faits dans ce sens ont été infructueux; la poudre noire purifiée contient toujours des phosphates, des sulfures, etc.

Quant à l'état où se trouve le radium, notre ignorance est aussi grande : il est probable et cela est généralement admis, que dans les minerais sulfatés comme ceux-ci, le sulfate est le sel prédominant. Toutefois de longues recherches de laboratoire et des essais industriels répétés démontrent que dans les minerais noirs le radium se trouve sous une forme — ou passe à une forme telle — qu'une partie est soluble dans les acides et inattaquable par les carbonates alcalins dissous, tandis qu'une autre partie est insoluble dans les acides et attaquable par les carbonates alcalins. Cela résulte des recherches de l'auteur de cette note (1922) et indépendamment (1927) de son assistant A. Pio Leite.

On a admis aussi l'existence possible du *silicate de radium* inattaquable ou difficilement attaquable, pour expliquer les faits précédents. Nous nous en tenons à l'idée du simple sulfate de radium. Ce sel se fixant par *adsorption* sur des supports minéraux

(argile par exemple) serait difficilement et incomplètement attaquable soit par les acides, soit par les carbonates alcalins dissous, tandis que l'action des premiers, suivie de celle des seconds modifiant les conditions du support, permettent une extraction complète du radium.

Au laboratoire on peut obtenir la totalité du radium du minerai par fusion au rouge avec les carbonates alcalins, suivie s'il le faut, d'une désagrégation par l'acide fluorhydrique comme le recommande *A. Lepape.*

Afin de donner une idée plus concrète de la composition du minerai, j'ai dressé le tableau II.

Ce tableau est la *reconstitution probable du minerai d'Urgeiriça* basée sur les précédentes analyses : reconstitution établie par une méthode semblable à celle employée dans l'étude des roches ; cette reconstitution n'est toutefois donnée qu'à titre documentaire. (Voir tableau, p. 75).

Minerai noir de João Antão (Belmonte). — Dans le même ordre d'idée A. Pio Lelte a obtenu les résultats suivants :

Minerai de João Antão (Belmonte)
(Echantillons classés par tamisage)

Tamis	U^3O^8 0/0	S total	S des sulfates	S des sulfures	Radium. Ra mg. p. tonne
N° 40	12,25	2,80	0,18	2,72	18,82
N° 60	11,40	3,30	0,18	3,12	19,34
N° 80	12,41	2,98	0,23	2,75	24,03
N° 100	13,52	3,16	0,25	2,91	28,14

Les teneurs en radium correspondent à celles d'un traitement industriel ; ce sont des minima.

D'autres essais ont donné pour la même mine :

N°	U^3O^8	P^2O^5	S total
1	22,95	3,87	14,78
2	4,93	2,63	4,50
3	3,73	1,15	2,74
4	4,41	1,74	15,43

On observe très souvent que le minerai noir exposé à l'air humide se recouvre de dépôts jaunes ou verdâtres de phosphates uraniques. Ce sont des phénomènes semblables à ceux qui se passent dans les mines et *qui confirment la théorie* ci-dessus exposée. Toutefois un certain nombre de points sont encore à élucider ; leur étude est poursuivie dans notre laboratoire par Pio Leite. Disons déjà qu'en soumettant à l'action de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique le minerai noir le moins attaqué possible on observe la dissolution du phosphore et de l'uranium; si le minerai est très pyriteux il se désagrège. Ce qui confirme nos analyses. Il s'agit là en somme d'un phénomène analogue à celui de l'oxydation lente des pyrites des grandes mines portugaises et espagnoles (oxydation qui permet on le sait l'extraction ultérieure du cuivre).

Pour nous et *en résumé* on peut expliquer la formation des minerais portugais de la manière suivante :

Le minerai primaire UO^2, par exemple (2) par oxydation pourrait donner U^3O^8 : ($3UO^2 + O^2 \rightarrow U^3O^8$).

La pyrite s'oxydant (eau et air) donnerait :

$$S^2Fe + 7(O) + H^2O \rightarrow 2SO^4Fe + SO^4H^2$$

où plutôt : $$2S^2Fe + 15(O) + H^2O \rightarrow (SO^4)^3Fe^2 + SO^4H^2$$

dans les deux cas on a SO^4H^2 libre qui attaque alors l'*apatite* en donnant du phosphate monocalcique ou de l'acide phospborique. Parallèlement les oxydes urano-uraniques se dissolvent en donnant des sulfates uraneux et uranique :

$$U^3O^8 + 4SO^4H^2 \rightarrow 2SO^4UO^2 + (SO^4)^2U + 4H^2O$$

Le sel uranique SO^4UO^2 par double décomposition avec le phosphate monocalcique donne de l'*Autunite* :

$$(PO^4)^2H^4Ca \rightarrow (PO^4)^2(UO^2)^2Ca$$

Le sulfate uraneux très oxydable en présence de l'air donnera du sulfate uranique, etc. La chalcolite se formera d'une manière semblable par oxydation de la chalcopyrite.

A titre documentaire nous transcrivons ici quelques analyses de minerais d'Uranium du Portugal dues à différents auteurs.

Maurice Curie dans son traité (p. 121, *Le Radium et les Radio-Eléments*, Paris, 1925) donne l'analyse suivante d'un minerai de la région de Nellas, de couleur noirâtre. Fragments riches :

U^3O^8, 6,6 0/0 ; P^2O^5, 1,50 ; S, 3,00 ; Pb, traces ; Fe^2O^3, Al^2O^3, 7,00 ; CaO, 8,83 ; SiO^2, 67,50.

E. Urbain et *Feige* (Rapport E. Urbain) donnent l'analyse suivante d'un échantillon de *Pechblende* (?) de *Coltos* :

UO^2, 75,00 ; FeO, 5,42 ; CaO, 3,90 ; MgO, 0,70 ; SiO^2, 2,05 ; Pb, 5,70 ; As, 1,12 ; Mn, 5,66 ; S, 0,42 ; Bi, 0,71 ; Zn, Cu, CO^2, nuls ; H^2O, 0,22 ; P^2O^5, 1,02 ; Radium, $1,99.10^{-5}$; $\frac{Ra}{U} = 3,22.10^{-7}$.

Une *chalcolite portugaise* a donné à *E. Urbain*.

P^2O^5, 14,71 ; U^3O^8, 44,0 ; CuO, 5,52 ; H^2O, 13,75 ; Fe^2O^3, 1,19 ; Bi^2O^3, 1,98 ; SiO^2, 18,02, Ra 0/0 $1,19.10^{-5}$ $\frac{Ra}{U} = 3.20.10^{-7}$.

Le *minerai « noir » d'Urgeiriça* a donné à *M. Auger* les résultats suivants :

Perte au feu	4,6
Alumine	5,46
Oxyde ferrique	5,5
Sulfure de plomb	1,7
Potasse	0,9
Soude	1,06
Oxyde d'Uranium U^3O^8	3,24
Chaux	0,15
Oxyde de cuivre	0,09
Anhydride phosphorique	0,47
Silice	72,20
Soufre	2,53
	98,50

(2) Inconnu pur, nous l'avons dit.

L'ensemble des minerais portugais a un bas pourcentage en uranium et par suite en radium. Cet ensemble titre 0,5 0/0 à 1,5 0/0 U^3O^8, soit 0,5 à 1.3 0/0 environ d'uranium élément. Leur teneur en radium varie de 1 à 5 milligrammes de radium-élément par tonne. Certains gisements sont cependant très riches. La concentration des minerais pauvres est en général facile, soit par flottage pour les minerais clairs, soit par des procédés physico-mécaniques pour les noirs.

Rappelons que d'après les mesures de *G. Costanzo* (3).

1° Les roches granitiques portugaises des *régions radifères* contiennent en moyenne $9{,}04.10^{-12}$ de Ra par gramme ; 2° les roches granitiques portugaises des régions *non radifères* n'en contiennent que $3{,}57.10^{-12}$ g. Cet auteur calcule que si les granites occupent seulement un carré de 40 km. de côté avec une profondeur de 200 m., cela fait pour une teneur de $3{,}57.10^{-12}$ g. une richesse en radium de 3000 kilogrammes !

Le rapport de Boltwood, $\frac{Ra}{U}$ est presque normal dans les minerais non ou peu altérés ($3{,}2$ à $3{,}4.10^{-7}$), mais peut descendre à $2{,}80.10^{-7}$ dans les minerais très décomposés.

La découverte des riches gisements du Katanga belge a momentanément paralysé l'industrie du radium au Portugal, industrie qui s'y est exercée brillamment pendant une quinzaine d'années et au progrès de laquelle la France a largement contribué.

(Instituto Superior Tecnico, Lisbonne.)

N° 7. — Sur la disposition des électrons de valence dans l'atome d'azote : Recherche de pouvoir rotatoire chez les amines tertiaires dissymétriques; par M. A. DELAYGUE.

(24.10.1932.)

L'atome d'azote a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux théoriques.

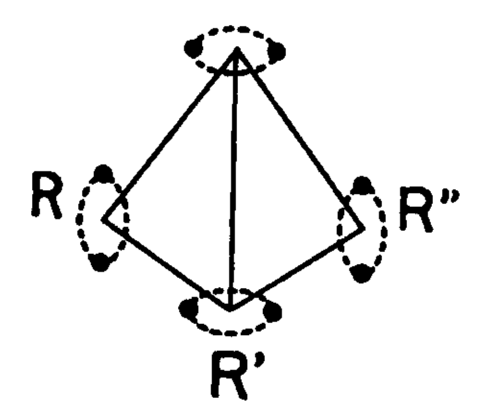
Une question des plus importantes était de rendre compte du fait expérimental que l'azote est tantôt tri tantôt pentavalent. Ce ne sont que les théories électroniques qui ont pu expliquer ce fait convenablement.

Ces théories rendent d'ailleurs compte d'un grand nombre de propriétés des composés de l'azote. Toutefois les premières théories électroniques de la liaison chimique de Lewis et Langmuir ou de Kossel (1) laissent sans explication certaines propriétés de dissymétrie des composés de l'azote comme les isoméries *cis trans* ou optiques. Elles ne se préoccupent pas, en effet, de l'orientation des liaisons.

M. G. Dupont (2) a alors cherché à créer une représentation ato-

(3 G. Costanzo, *Rev. de Quimica pura e aplicada*, Porto, 1928.
(1) Voir en particulier, Mauguin, 1er Conseil de Chimie Solvay, 1925.
(2) Conférence à la Société Chimique de France, 1927.

mique faisant intervenir ces orientations. Il admet pour cela, dans la quasi-unanimité des atomes une disposition tétraédrique des électrons de valence. En particulier pour l'atome d'azote les 5 électrons superficiels se trouveraient disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un des sommets en portant 2.



Cette représentation a l'avantage d'expliquer l'isomérie optique des sels d'ammonium quaternaires (3) asymétriques ainsi que des oxydes d'amines asymétriques (4), toutes propriétés de l'azote pentavalent.

Mais elle permet également d'expliquer des propriétés de composés de l'azote trivalent (5) telles que l'isomérie *cis- trans-* des oximes aromatiques, des hydrazones et des imides (6).

Elle laisse d'ailleurs prévoir, comme le fait remarquer son auteur, l'isomérie optique des amines tertiaires dissymétriques. En effet, de telles amines y sont évidemment représentées par un schéma analogue à celui d'un composé à carbone asymétrique ; comme

(3) De nombreux auteurs avaient cherché, avant les théories électroniques, à expliquer ce fait, mais en général, ils arrivaient à plusieurs couples d'isomères ou bien ne montraient pas que le pouvoir rotatoire de ces sels est dû en réalité à l'ion ammonium quaternaire comme l'ont montré expérimentalement Pope et Peachy (Trans. *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 519) ou Thomas et Jones (*Ibid.*, 1906, t. **89**, p. 280) par exemple. Parmi ces nombreux auteurs citons : Behrend (*Ber. d. ch. G.*, t. **23**, p. **454**, Bischoff (*Ibid.*, 1967, t. **23**. Reychler (*Bull. Soc. chim*, [3], 1902, t. **28**. p. 974), Wedekind (*Ber. d. ch. G.*, t. **42**, p. 2152), Le Bel (*C. R.*, t. **129**, p. 548), etc.) Parmi les auteurs ayant reconnu expérimentalement le pouvoir rotatoire des sels d'ammonium quaternaires citons : Le Bel (*C. R.*, t. **112**, p. 724), Pope et Peachy (Trans *Chem. Soc.*, t. **75**, p. 192 et 1127), Wedekind (*Ber. d. ch. G.*, t. **32**, p. 517 et 3561 ; t. **43**, p. 2707), Thomas et Jones (*loc. cit.*).

(4) Dédoublés par Meisenheimer (*Ber. d. ch. G.*, t. **41**, p. 3966 ; *Ann. Chem.* t. **385**, p. 117 ; t. **397**, p. 273 ; t. **399**, p. 377). Cet auteur a d'ailleurs montré qu'une des 5 valences de l'azote a une place privilégiée ce que met en évidence la représentation de M. Dupont qui en fait une électrovalence, les 4 autres étant covalentes.

(5) La meilleure théorie non électronique de l'azote trivalent était celle de Hantzsch et Werner (*Ber. d. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 11.)

(6) Observée par : Hantzsch (*Ber. d. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 3003 ; Stieglitz et Hilpert, *Amer. Chem. Journ.*, 1908, t. **40**, p. 36 ; Tschugaeff, *Ber. d. ch. G.*, t. **41**, p. 1679 ; Busch, *Ber. d. ch. G.*, t. **45**, p. 73.)

d'ailleurs, l'existence de pouvoir rotatoire chez l'ion ammonium quaternaire, qui est également représenté comme un carbone asymétrique (7), a déjà montré que les lois relatives à celui-ci s'étendent à l'azote asymétrique il est logique de penser que les amines tertiaires dissymétriques possèdent le pouvoir rotatoire.

C'est ce que nous avons cherché à vérifier expérimentalement. Il fallait évidemment s'adresser pour cela à des amines à gros radicaux pour éviter des racémisations trop rapides (les sels d'ammonium quaternaires de Pope et Peachey ainsi que de Thomas et Jones (8), bien que possédant 3 gros radicaux se racémisaient déjà en plusieurs heures). C'est pourquoi nous avons tenté l'opération (sans succès d'ailleurs) (9) sur la benzylméthylaniline.

Essai de dédoublement de la benzylméthylaniline.



Nous avons utilisé de la benzylméthylaniline du commerce qui, redistillé, passait à 295-296° à la pression ordinaire (10).

Nous avons cherché à la dédoubler en la faisant agir sur l'acide *d*-camphre-β-sulfonique. Pour cela, après avoir dissous 76 g. d'amine dans environ 8 fois son volume d'éther acétique, nous avons ajouté peu à peu, en agitant sans cesse de façon qu'il se dissolve au fur et à mesure, de l'acide *d*-camphre-β-sulfonique.

Une précipitation blanche cristalline de camphresulfonate (11) a subitement envahi la masse avant que nous ayons achevé d'ajouter les 89,5 g. d'acide nécessaires pour saturer théoriquement l'amine. Nous avons néanmoins fini d'ajouter la totalité de ces 89,5 g. Le précipité filtré a été lavé à l'éther acétique puis séché à l'exsiccateur à vide. Il pesait alors 115 g. environ.

Propriétés de ce précipité. — Son point de fusion est au Maquenne 126° environ. Il est très soluble dans l'eau (où il s'hydrolyse par-

(7) Voir Dupont, *loc. cit.*

(8) *Loc. cit.*

(9) Voir en conclusion les causes probables de cet insuccès.

(10) La benzylméthylanilide agitée dans une solution aqueuse saturée d'acide picrique durcit même à froid puis se réduit en une poudre jaune de picrate. Insoluble dans l'alcool celle-ci se dissout bien dans le chloroforme et un peu dans l'éther. Sous l'action de la soude elle laisse reprécipiter l'amine. Enfin la solution chloroformique laisse déposer en s'évaporant à froid de jolis cristaux jaunes fondant à 117-118°.

(11) Elle ne se produit ordinairement pas si l'on a mis un trop grand excès d'éther acétique. Mais alors un échantillon de la solution porté à 40°, pendant 1/2 heure environ, cristallise après refroidissement. Si l'on projette les cristaux ainsi obtenus dans la liqueur acétique ils déterminent une cristallisation qui, après quelques heures, a complètement envahi la masse : il y avait eu retard à la cristallisation. L'envahissement subit de la masse indiqué ci-dessus est également l'indice d'un tel retard

tiellement), dans l'alcool, dans l'éther de pétrole, un peu dans l'acétone (12) et très peu dans l'éther et l'éther acétique.

Des échantillons recristallisés dans l'alcool ont donné pour pouvoir rotatoire spécifique à la lumière du sodium $[\alpha]_D = +22°,3$ environ en solution alcoolique à 93° pour une concentration de l'ordre de 1,5 g. pour 100 cm³ et à la température de 16° environ.

Traitement du précipité. — La totalité fut dissoute à froid dans 250 cm³ d'alcool à 93°. La solution ainsi obtenue fut mise à évaporer à froid (13) à l'air libre. Le 1er dépôt (formé de petits cristaux blancs prismatiques) qui fut collecté pesait 1,3622 g. après séchage sous vide, soit un peu plus de la 1/80 partie du précipité primitif. Ces cristaux fondent à 125-126° et $[\alpha] = +22°,5$ (dans les mêmes conditions que pour les échantillons du précipité total). Ces 2 constantes sont à peu de chose près les mêmes que celles relatives à ce précipité. Or si celui-ci contenait deux composés isomères et que leurs solubilités soient tant soit peu différentes, le plus insoluble devrait être presque pur dans cette faible fraction (14) et par suite le pouvoir rotatoire spécifique de cette dernière devrait être différent de celui du précipité primitif.

Il n'y a donc pas eu séparation d'isomères (15). Cela pourrait tenir à l'égale solubilité des 2 isomères ; mais il y a peu de chances qu'il en soit ainsi car par fractionnement dans l'acétone au lieu de l'alcool il n'y a pas eu non plus de séparation ; il serait bien étonnant que les 2 isomères aient aussi une égale solubilité dans l'acétone.

Il faut donc conclure à la rapide racémisation des 2 isomères si toutefois ils existent. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par les faits suivants :

En refractionnant la fraction de tête elle-même on obtient toujours des produits identiques ;

Les autres fractions sont identiques à la première; par exemple, dans le cas où l'on emploie comme solvant l'alcool, la 2e fraction (4,5 g.) a donné F. = 126-127° et $\alpha = +22°,3$; la 6e et dernière (30 g. environ) donnait : F. = 126-127° $[\alpha] = +22°,5$ (16);

Enfin la considération du pouvoir rotatoire moléculaire montre également qu'aucune des fractions ne devait contenir d'amine

(12) On obtient par recristallisation dans l'acétone de très beaux cristaux blancs prismatiques longs d'un à 2 cm.

(13) Nous avons cherché à procéder à basse température au cours de toutes les opérations pour prévenir toute racémisation due à la température.

(14) Il pourrait même être pur; il suffirait pour celà que les 2 isomères présentent une différence de solubilité de 1,36 g. seulement par $\frac{115}{2} = 52,5$ g. d'isomère.

(15) REYCHLER (*Bull. Soc. chim.*, Paris [3], t. 28, p. 974) avait déjà tenté sans succès de séparer 2 isomères de *d*-camphre-β-sulfonate de méthyl-éthyl-β-naphtylamine dans le but de surprendre l'isomérie optique chez les sels d'ammonium trisubstitués.

(16) Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans les mêmes conditions; les rotations sont de l'ordre du degré.

active car 22°,3 correspond à un pouvoir rotatoire moléculaire égal à 95,6 qui est à peu de chose près celui de l'acide camphresulfonique lui-même à savoir 93,7 (le pouvoir rotatoire spécifique de cet acide dans l'alcool à 93° étant de 40°,4).

Extraction de l'amine. — L'étude précédente des différentes fractions de *d*-camphre-β-sulfonate de benzylméthylaniline faisait prévoir l'inexistence ou la racémisation rapide des 2 amines inverses optiques. Nous avons toutefois précipité l'amine de chaque fraction de camphresulfonate dissoute dans l'eau par une solution aqueuse de soude; après l'avoir chaque fois extraite à l'éther le plus rapidement possible pour éviter que la racémisation ne se produise pendant ce temps nous avons passé les différentes solutions éthérées ainsi obtenues au polarimètre. Nous n'avons constaté pour aucune d'elles de pouvoir rotatoire appréciable.

Conclusion. — Il est donc très peu probable que la benzylméthylaniline ait été dédoublée en 2 inverses optiques dans les conditions de nos expériences. Cet échec peut évidemment tenir à ce que le radical CH^3 de l'amine considérée est trop mobile en sorte que la racémisation se produit très rapidement et empêche l'observation des inverses optiques. Aussi aurait-on peut-être plus de chances de succès avec des amines triarylées par exemple.

Nous tenons à remercier M. G. Dupont, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour les directives qu'il nous a données, ainsi que MM. Bonneaud et Gicquel, Directeur et Chef de Travaux de la Station Agronomique de la Haute-Vienne, qui ont mis leur laboratoire à notre disposition.

N° 8. — Méthode de surveillance rapide des eaux à l'aide d'une cellule photoélectrique; par P. RUMPF.

(31.10.1932.)

Exemple pratique d'emploi des cellules à métaux alcalins en chimie analytique. Une installation simplifiée suffit souvent pour permettre d'effectuer des dosages très sûrs et surtout extrêmement rapides, d'une sensibilité encore nettement supérieure à celle des méthodes courantes.

Grâce à l'amplification du courant photoélectrique par une lampe triode, on peut utiliser un milliampéremètre comme instrument de mesure. Il y a avantage à employer un éclairage vertical et deux cristallisoirs cylindriques de même section, et à se placer dans des conditions telles que les volumes du liquide étudié et d'une solution type convenablement choisie soient, au moment de l'égalité d'absorption ou d'opacité, dans le rapport inverse des concentrations *en substance à doser*.

Mise au point d'une méthode de surveillance quotidienne des eaux d'alimentation. Dosages de NH^{4+}, NO^{2-} NO^{3-}, Cl^-, SO^{4--} et généralisation.

Dans un tableau dressé dès 1884, le Comité Consultatif d'Hygiène de France avait classé les eaux, suivant leur degré de minéralisation, en *très pures*, *potables*, *suspectes*, *mauvaises*; il avait fixé des

limites supérieures peu élevées, 30 degrés hydrotimétriques, par exemple, pour une eau potable. On a reconnu depuis que la nature du sol de diverses régions excluait toute possibilité d'interprétation aussi absolue des résultats de l'analyse chimique. Seule peut en réalité constituer une base de comparaison, la moyenne des analyses effectuées dans le même bassin hydrographique, sur des eaux de débit suffisant (2 *bis*) obtenues dans les mêmes conditions géologiques régionales. On est cependant conduit, dans la majorité des cas, à considérer une eau comme suspecte pour les teneurs approximatives suivantes (1) :

Degré hydrotimétrique total......	60 à 100		
Extrait sec à 180°...............	plus de 500	mg.	par litre
Alcalinité totale (en CO^3Ca)......	— 250	—	—
Sulfates (en SO^4Ca)............	— 50	—	—
Phosphates (en P^2O^5)...........	— 0,5	—	—
Magnésie	— 20	—	—
Chaux totale	— 200	—	—
Chlorures (en Cl Na)...........	80 à 160		—
Hydrogène sulfuré..............	traces		
Nitrites, ammoniac	traces, moins de 1		—

Pratiquement, pour savoir si une eau peut être utilisée pour les usages domestiques on se contente d'en déterminer le degré hydrotimétrique, le résidu sec et l'alcalinité, de doser les sulfates, de vérifier l'absence de nitrites, d'ammoniaque et d'un excès de nitrates. La présence d'hydrogène sulfuré est en effet rare, les chlorures et les phosphates ne se rencontrent presque jamais à des teneurs où ils seraient nuisibles par eux-mêmes. Quant à la magnésie, elle ne présente d'inconvénients que pour certains usages industriels (chaudières).

Tout en laissant une place spéciale au résidu sec et surtout au degré hydrotimétrique, indices dont le caractère empirique montre précisément d'une façon tout à fait objective si l'eau convient à une catégorie déterminée d'emplois, il est de toute évidence qu'il y aurait intérêt à remplacer le dosage gravimétrique des sulfates toujours laborieux, et la recherche des nitrates, des nitrites et de l'ammoniaque, par des déterminations à la fois rapides et précises.

La cellule photoélectrique permet, grâce à sa grande sensibilité, de résoudre ce problème, comme tant d'autres, par utilisation de réactions colorées ou néphélométriques bien choisies, et d'éviter, sans installation compliquée, le coefficient personnel d'erreur des anciens colorimètres.

Mais, plus qu'une faible teneur en substances dissoutes, la *constance de minéralisation*, qualité fondamentale pour une eau minérale destinée à une thérapeutique déterminée, est en général une présomption en faveur de l'absence de contamination (2). D'où la nécessité d'analyses fréquentes et comparées. La concentration, dans une eau de provenance donnée, des sulfates et des carbonates alcalins et alcalino-terreux est susceptible de variations brusques

(1) KLING, Méthodes actuelles d'expertises, t. 5, p. 4.

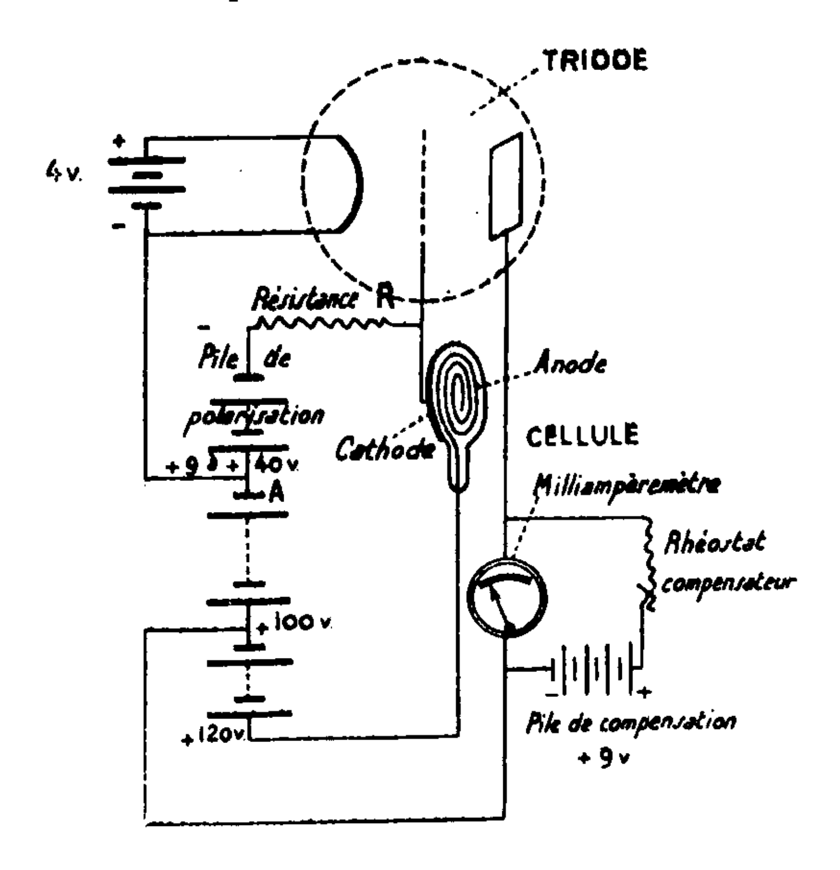
(2) Ed. BONJEAN, Interprétation des résultats des analyses des eaux. Travaux du Comité Consultatif d'Hygiène, 1905, t. 35, 680-709.

(2 *bis*) F. DIÉNERT, Eaux douces et eaux minérales, p. 14 et 227, Béranger, Paris, 1912.

cependant un tel accroissement de minéralisation ne devient en lui même gênant que pour des teneurs qu'une bonne eau d'alimentation ne risque guère d'atteindre. Très dangereuse au contraire est l'introduction accidentelle, toujours possible, de matières organiques en décomposition qui permettent l'évolution de fermentations microbiennes et s'accompagnent toujours d'une augmentation de la quantité de chlorures et d'azote ammoniacal, nitreux, puis nitrique. L'étude quotidienne des variations du taux de ces *critères de pollution* fournit un avertissement immédiat du danger de contamination de l'eau par des microbes pathogènes. Elle peut devancer l'examen bactériologique, en indiquer la nécessité. Elle donne souvent, sans longues opérations, plus d'indications instructives qu'on n'en pourrait déduire du seul dosage du carbone organique, qui demande pour avoir de la valeur, du temps et beaucoup de soin (3).

Installation.

L'équipement d'un comparateur photoélectrique est à la portée de tous les laboratoires. Si on laisse de côté la multitude des autres applications possibles (4) pour n'avoir en vue que des études analytiques aussi simples que celles que comporte la surveillance des eaux, on peut obtenir le degré de précision nécessaire à l'aide d'une installation simplifiée constituée essentiellement par un com



(3) Voir notamment : M. Picon. Microdosage du carbone à l'état organique dans les eaux, *Bull. Soc. chim.*, 1932 (4), t. 51, p. 979-989.

(4) Mme C. Roy Pochon. La cellule photoélectrique et ses applications à l'analyse chimique, *Ann. Fals. et Fraudes*, nos 272-273, 1931.

parateur (*) comprenant une cellule au potassium et son mode d'amplification (lampe à 3 électrodes et jeu de fortes résistances R, permettant de faire varier la sensibilité). La figure indique un schéma de montage qui donne d'excellents résultats. Les accessoires se réduisent à une batterie d'accumulateurs de 4 V., 30 a. h. pour le chauffage du filament et 2 batteries en série de 40 et 80 V. à faible capacité, pour la polarisation, la tension-plaque, etc. Comme appareil de mesure, un milliampèremètre du type de ceux qui sont montés sur les postes récepteurs de T. S. F., suffit dans le cas particulier qui nous intéresse, pourvu que la sensibilité en soit suffisante (5 milliampères pour toute la graduation). Le travail en chambre semi-obscure avec une source d'éclairage bien constante alimentée par des accumulateurs, est particulièrement recommandé. Celui qui n'a à sa disposition que le courant du secteur fera bien d'en abaisser et d'en régulariser la tension à l'aide d'un transformateur; il utilisera de préférence un comparateur à deux cellules montées en opposition. Sinon l'aiguille du milliampèremètre vibrera toujours un peu autour de sa position moyenne; on devra, avant chaque mesure, ramener le courant à une valeur bien déterminée en masquant plus ou moins la cellule au moyen d'un diaphragme. Celui-ci pourra, par exemple, être constitué par une simple bande de carton déplaçable à volonté le long d'une glissière.

On réglera très rapidement l'ouverture du diaphragme, la résistance R et, par déplacement de la pince A (variable de 2 en 2 V. sur la batterie de 40 V. à éléments séparés) la tension de polarisation, de façon à profiter pour l'éclairage total de toute l'étendue de la graduation du milliampèremètre et à réduire au minimum le courant résiduel lors de l'extinction. On peut même à l'aide d'une pile sèche et d'un rhéostat auxiliaires ramener l'aiguille du milliampèremètre au zéro pour le plus faible éclairement qu'aura à subir la cellule pendant une série de mesures, c'est-à-dire pour celui qui correspondra à la plus grande absorption de la lumière émise par la source maintenue constante.

Méthode de travail.

L'éclairage vertical est particulièrement indiqué. Il permet de remplacer les cuves toujours onéreuses et fragiles par quelques cristallisoirs identiques judicieusement choisis dans un lot de Pyrex, en verre homogène, bien cylindriques, à fond non arrondi, du type « pour extraits secs », de forme basse et de diamètre nettement supérieur à l'ouverture maximum du diaphragme de la cellule.

Celle-ci, disposée à plat sur une table, supporte le cristallisoir et reçoit à travers la solution à étudier, la lumière d'une lampe opaline suspendue au plafond.

(*) Appareil gracieusement prêté par la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, à qui nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici tous nos remerciements.

Diluons alors la solution à l'aide d'un liquide incolore et sans action chimique. On voit immédiatement, d'après la loi de Lambert-Beer ($I = I_0 \, e^{-Kcx}$) que, puisque la hauteur dans le cristallisoir cylindrique de la couche traversée par la lumière varie en sens inverse de la concentration, l'absorption reste, quel que soit le volume total, uniquement fonction de la quantité de produit coloré dissous. Et de plus, en milieu dilué, pour des granules de finesse constante, il y a, tout au moins au début du dépôt, une véritable intégration par la lumière de la masse totale en suspension.

La lumière latérale et la réfraction des rayons incidents lors de la traversée du ménisque du liquide à niveau variable, pourraient fausser le résultat ainsi prévu. Aussi est-il bon d'utiliser des cristallisoirs plats et de diamètre suffisant. (Petite taille : hauteur 15 à 20 mm. ; diamètre 70 mm. ; grande taille : 30 à 40 mm. sur 80, pour une cellule de 30 à 40 mm. de diamètre utile.) Il est alors facile de déterminer empiriquement, une fois pour toutes, à l'aide d'une matière colorante soluble et d'eau distillée, la hauteur à laquelle on doit placer la lampe au-dessus du cristallisoir pour éliminer l'influence de telles causes de perturbation (en général entre 1 et 1,50 mètre).

La cellule présente sur notre œil, entre autres avantages, celui de pouvoir apprécier l'égalité et le sens de l'inégalité de deux flux lumineux *successifs*. C'est donc l'instrument de choix pour comparer deux absorptions si on a soin d'éviter de toucher entre temps au réglage du dispositif d'amplification, et d'empêcher toute variation de la lumière incidente. Quant à l'alimentation électrique, elle reste, si les batteries sont en bon état, suffisamment constante tout le long d'une séance de travail.

La méthode de dosage la plus sûre, celle que nous adopterons toujours, consiste à opérer par comparaison directe avec une solution de titre connu t (en milligrammes par centimètre cube). On observe la déviation produite par V cm³ de la liqueur colorée. Puis, à l'aide d'une burette ou d'une simple éprouvette (suivant la précision nécessaire) on introduit progressivement, dans un cristallisoir identique, un volume connu V′ de la solution type, jusqu'à ce que l'aiguille du galvanomètre revienne exactement à la même position : les concentrations sont alors dans le rapport inverse des hauteurs et par suite des volumes de liquide. L'eau étudiée renferme donc par litre $\frac{1.000 . t . V'}{V}$ milligrammes du produit considéré.

En général la substance absorbante est le résultat d'une réaction colorée qui doit, bien entendu :

a) Etre spécifique d'un des corps dissous ;

b) N'être gênée par aucun des autres.

Deux cas peuvent alors se présenter :

1° L'addition d'un excès de réactif produit souvent une réaction dans laquelle, après un temps suffisant, le pourcentage de substance à doser ayant réagi ne varie pas avec sa propre concentration primitive, toutes choses étant égales par ailleurs.

C'est ce qui a lieu pour les réactions totales et pour celles qui le

deviennent en présence de l'excès du réactif. Dans ce cas l'absorption Kc du produit formé dépend seulement de la masse du corps à doser et lui est proportionnelle : la méthode qui vient d'être décrite s'applique sans modification ;

2° Parfois, au contraire, interviennent des réactions secondaires qui, au cours de la formation du composé coloré, commencent déjà à le détruire, ou enlèvent partiellement le corps à doser du champ de la réaction; tout à fait comparable est souvent l'effet du grossissement des particules d'une suspension. Il faut alors opérer à volume aussi constant que possible, en faisant couler peu à peu d'une microburette, dans V cm³ d'un mélange d'eau distillée et de réactif, la quantité de liqueur type concentrée qui produit la même déviation que V cm³ du liquide à examiner.

La cellule au potassium étant particulièrement sensible aux radiations bleues et violettes, les résultats les plus précis seront obtenus avec des colorations jaunes-vertes ou brunes.

D'autres types de cellules, notamment les cellules à couche très mince de métal alcalin (5), celles au caesium, permettent d'utiliser toute la gamme des radiations visibles.

Chaque cas particulier nécessite d'ailleurs une sérieuse mise au point spéciale si on veut pouvoir par la suite opérer avec rapidité et exactitude.

Ammoniaque. — Emploi du réactif de Nessler (6) au mercuri-iodure de potassium. On utilise de préférence de l'eau prélevée hors du laboratoire dont l'atmosphère renferme presque toujours de l'ammoniac. Si la réaction est positive, ce qui est plutôt rare, on ajoute, pour précipiter les sels de chaux et de magnésie, 2 cm³ 0/0 du réactif suivant (7) : carbonate de sodium pur cristallisé 200 g. ; soude à l'alcool 100 g. ; eau distillée 600 cm³.

On laisse reposer 1 h. ou 2 en flacon bouché, on décante 50 cm³ de liquide clair et on les verse dans un cristallisoir de petite taille sur 1 cm³ du réactif de Nessler bien limpide. Il se développe en quelques secondes un louche brun, stable, mais dont pratiquement l'intensité n'est malheureusement pas proportionnelle à la teneur en sels ammoniacaux. On pourrait tracer une fois pour toutes la courbe de correction, mais, comme la présence d'ammoniac, toujours à craindre dans l'air, rend très difficilement comparables deux expériences non simultanées, il vaut mieux employer la deuxième méthode : on verse peu à peu, en agitant et goutte à goutte, à l'aide d'une pipette au dixième de cm³, dans 50 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ de réactif, jusqu'à égalité d'absorption avec l'eau étudiée, une solution de chlorhydrate d'ammoniac à 0,157 g. par litre. Un cm³ de cette solution correspond, dans les conditions indiquées, à 1 mg. de NH^3 par litre. La précision peut atteindre aisément le vingtième de milligramme.

(5) N. R. Campbell, *Phil. Mag.*, 1928 (7), t. 6, p. 633-648.
(6) Nessler. Pour la préparation, voir Treadwell. Analyse qualitative, p. 81. 2me édit. française.
(7) Kling. Ouvrage cité, p. 29.

Nitrites. — Le réactif de Lombard (8) convient très bien. On ajoute, à 50 cm³ d'eau, 1 cm³ de réactif puis, après un quart d'heure, 1 cm³ d'ammoniaque concentrée, ce qui fournit, par diazotation en milieu dilué, une coloration jaune d'intensité bien proportionnelle à la teneur en nitrites et qui se maintient suffisamment constante en flacon bouché pendant 1 ou 2 jours. Pour le dosage qui permet d'atteindre la précision du centième de milligramme par litre, on opère sur 48 cm³ de solution de nitrite de sodium à 1,56 mg. par litre obtenue par pesée directe de 0,156 g. de NO^2Na pur, dissolution dans un litre d'eau distillée et dilution au centième : 1 cm³ du type ainsi obtenu correspond très exactement à 0,02 mg. de NO^{2-} par litre, pour des prises d'essai de 50 cm³.

Nitrates. — On évapore à sec au B.-M. 10 cm³ d'eau dans un petit cristallisoir sur le fond duquel on étale, après complet refroidissement, à l'aide d'une tige de verre, 1 cm³ du réactif sulfophéniqué de Grandval et Lajoux (9); on attend un quart d'heure, on étend à 10 cm³ et neutralise par de l'ammoniaque après redissolution complète du depôt. Le même traitement appliqué à 10 cm³ d'une solution de nitrate de sodium à 0,0685 g. par litre permet d'obtenir, en ramenant le volume à 50 cm³, un type dont 1 cm³ correspond à 1 mg. de NO^{3-} par litre pour des prises d'essai de 10 cm³ de l'eau étudiée. Comme pour les nitrites, le dosage se fait par comparaison directe ; la liqueur type n'a pas besoin d'être renouvelée tous les jours.

Chlorures. — Un excès de Cl^- sur la teneur habituelle n'annonce pas nécessairement l'apparition des autres indices de pollution mais précède souvent et accompagne presque toujours une contamination quelconque de l'eau. D'où l'intérêt tout spécial d'une détermination quantitative de cet élément.

On évalue la concentration globale des halogènes à l'état de sels d'argent, en supposant qu'on n'a que du chlorure de sodium. Il faut obtenir une émulsion stable et bien homogène.

L'étude à la cellule montre immédiatement que l'opacité d'une suspension varie en augmentant d'abord pour des dimensions colloïdales, puis en diminuant jusqu'à la floculation au fur et à mesure que la croissance des micelles puis des granules rend la lumière diffusée de moins en moins bleue.

L'addition brusque d'un excès de nitrate d'argent à une solution de chlorure de sodium de l'ordre de 20 à 30 mg. par litre d'eau distillée, fournit une suspension très fine, relativement peu absorbante, mais homogène et qui se conserve assez longtemps pour

(8) LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), t. 13, p. 304. Dissoudre à chaud 1 g d'acide sulfanilique dans 100 cm³ de solution saturée de $ClNH^4$; ajouter 1,5 g. de phénol et 100 cm³ de $ClH.2n$.

Il peut être bon d'ajouter 1 ou 2 g. de $ClNH^4$ à la prise d'essai lorsqu'on a affaire à une eau très magnésienne (c'est-à-dire donnant une coloration brune intense ou un précipité floculant vite dans la réaction de Schlagdenhaufen à l'hypobromite en présence d'iodure de potassium).

(9) GRANDVAL et LAJOUX. Phénol pur : 30 g. ; SO^4H^2 pur ($D = 1,84$) : 200 cm³. — KLING. Ouvrage cité, t. 5, p. 36.

permettre un dosage par comparaison directe. Il n'en est pas de même dans le cas d'une eau naturelle dont la minéralisation essentiellement variable, notamment en sels de chaux, accélère toujours plus ou moins la croissance des granules. C'est ainsi que si on précipite une solution de nitrate d'argent à environ 50 mg. au litre par un excès de divers chlorures, *la floculation est d'autant plus rapide que la valence de l'ion électropositif est plus grande*. Avec 1 cm³ de chlorure de calcium à 10 0/0 pour 50 cm³, la lumière transmise sous une épaisseur donnée passe au bout de 2 ou 3 min. par un minimum, puis croît très lentement; avec le même poids de chlorure de sodium, le minimum n'est atteint qu'après 35 min. En présence de sels de calcium l'addition supplémentaire d'un excès de sulfate d'aluminium a peu d'influence, alors qu'une concentration faible mais bien choisie accélère encore l'augmentation primitive d'opacité.

Lorsqu'on introduit 1 cm³ de solution à 2 0/0 de gélatine dans 50 cm³ d'un liquide renfermant environ 60 mg. de chlorure d'argent par litre et dont l'opacité va commencer à décroître peu à peu, on paralyse si complètement le grossissement des particules que, même après 24 ou 30 h., l'absorption et la diffusion n'ont pas varié si on remet en suspension le dépôt formé à l'aide d'une baguette de verre entourée à son extrémité d'un bout de tube de caoutchouc et soigneusement rincée à l'eau distillée. Une élévation de température de quelques degrés exerce au contraire une action positive très nette sur la vitesse de grossissement des granules qui commencent toujours par être très fins, et modifie par suite considérablement leur opacité après un temps donné.

Réciproquement, la précipitation de traces de Cl^- par un excès de nitrate d'argent dépend essentiellement des conditions dans lesquelles on se place. Si on veut avoir des résultats constants il faut opérer avec la plus grande propreté et le plus grand soin. C'est ainsi qu'il n'est pas équivalent, du point de vue de l'opacité qu'on désire obtenir, de verser l'eau sur le réactif concentré ou le réactif concentré dans l'eau. Il en résulte qu'il y aurait intérêt, pour la fidélité des résultats, à employer un réactif dont la dilution soit du même ordre de grandeur que celle du corps à doser; mais cette méthode n'est pas toujours applicable : elle risque d'augmenter à l'extrême le volume total (cas des sulfates dans les eaux potables). Elle fournit d'ailleurs des résultats à peu près équivalents à ceux qu'on obtient en versant rapidement le liquide étudié sur le réactif concentré, c'est-à-dire ici des micelles beaucoup trop fines et par suite de trop nombreux germes cristallins lents à s'agglomérer.

Pour le dosage néphélométrique par comparaison directe on doit :

1° Obtenir rapidement une suspension absolument homogène, d'opacité proportionnelle au taux de chlorures, et stable pendant le temps nécessaire à une série de dosages;

2° Effectuer la comparaison sur des granules dont la taille corresponde au maximum d'opacité afin de bénéficier de la sensibilité maximum;

3° Opérer dans des conditions physiques aussi identiques que possible pour la solution type et l'eau naturelle.

4° Se placer dans un milieu chimique tel que les variations inévitables de minéralisation générale des eaux étudiées, et un faible changement des conditions physiques, ne puissent exercer qu'une influence négligeable sur la valeur du flux lumineux qui parvient à la cellule lors de la comparaison.

En suivant scrupuleusement le mode opératoire que voici, on obtiendra sans peine des résultats d'une précision supérieure au tiers de mg. On prépare tout d'abord le réactif auxilaire B. destiné à accélérer le rassemblement du précipité colloïdal jusqu'à l'opacité maximum; il permet en outre, par sa forte acidité et sa teneur en sels de calcium, d'être toujours en présence d'un excès notable d'ions H^+ et Ca^{++}.

Réactif B. CO^3Ca pur précipité 10 g.; NO^3H pur pour analyse, exempt de chlorures, densité 1,38, 30 cm³. Après dissolution complète, on laisse décanter ou on filtre sur Iéna (le papier serait attaqué); on ajoute 0,18 g. d'alun de potassium pur, et on étend à 100 cm³.

En présence d'1 cm³ de ce réactif la précipitation de 50 cm³ d'eau n'est pas influencée par des quantités d'ions CO^{3--}, SO^{4--}, NO^{3-}, Mg^{++}, Ca^{++}, Na^+, K^+ correspondant à des poids de sels de l'ordre du décig. par prise d'essai, c'est-à-dire notablement supérieurs à ce qu'on peut rencontrer dans une eau potable.

Si un premier essai a montré que l'eau renferme une quantité de chlorure de sodium par litre supérieure à 16 mg., il y a lien de la diluer dans un rapport connu. On ajoute ensuite à 50 cm³, 1 cm³ de réactif B puis 1 cm³ de A (NO^3Ag, *n*/10). Après 5 min., on compare l'opacité à celle d'un type dont 3 cm³ correspondent à 1 mg. par litre pour des prises de 50.

Dans le calcul du type il faut tenir compte de la solubilité apparente ε du chlorure de sodium dans le milieu obtenu, solubilité qui, malgré l'effet des sels dissous, n'a pratiquement été trouvée égale qu'à 0,4 mg. par litre, probablement à cause des traces de chlorures introduites avec les réactifs et l'eau distillée. Le type est alors obtenu par addition des mêmes réactifs B et A à 46 cm³ de chlorure de sodium à $(16 + \varepsilon) \times 50/46 = 17{,}8$ mg. (pour $\varepsilon = 0{,}4$) par litre (dilution au dixième d'une solution à 0,178 g. de ClNa pur fondu par litre). Il y a lieu de même d'ajouter $\varepsilon \times 3$, soit ici 1,2 cm³ (pratiquement 1 cm³) au résultat trouvé dans le dosage par comparaison. Chaque opérateur fera bien de recommencer pour son compte cette détermination de solubilité en comparant, à un type théorique à $16 \times 50/46$ mg. par litre, des liqueurs plus diluées à teneur connue en chlorure de sodium. et en cherchant par extrapolation graphique la limite vers laquelle tend l'erreur par défaut lorsqu'on augmente la dilution.

Il est bon de ne pas conserver beaucoup plus d'une 1/2 h. les suspensions obtenues pour être sûr de rester au maximum d'opacité : avec un peu d'habitude, ce délai suffit d'ailleurs largement pour une dizaine de dosages en série, si on a soin de tout préparer à l'avance.

On évitera une différence de température supérieure à 1 ou 2° entre le type et l'eau étudiée en portant celle-ci, généralement plus froide, au B.-M. le temps nécessaire (en général quelques secondes) ou en la laissant séjourner dans le laboratoire.

L'addition de 1 cm³ de solution de gélatine pure à 1 0/0, 5 min. après celle de 1 cm³ de B et de 1 cm³ de A, à 45 cm³ de solution de chlorure de sodium à $16,4 \times 50/45 = 18,2$ mg. par litre, permet de constituer un type dont 3 cm³ correspondent encore à 1 mg. et qui garde une opacité constante pendant des heures (à l'abri de la lumière solaire); mais la gélatine commerciale dite pure renferme toujours des traces de chlorures ce qui impose une purification par dialyse très prolongée. Sinon l'absorption augmente régulièrement. La facilité avec laquelle le type peut être refait supprime, à notre avis, le bénéfice de l'opération.

Sulfates. — L'emploi du sulfate de baryum paraît tout indiqué, vu son peu de solubilité. Les travaux de Weimarn (10) ont montré que ce sel pouvait être préparé sous des états très divers allant, pour des concentrations croissantes, depuis les cristaux jusqu'à la gelée colloïdale. Vers la dilution n/1.500 qui nous intéresse ici on obtient, en ne prenant pas de précautions spéciales, une poussière cristalline difficile à maintenir en suspension et dont l'opacité, beaucoup plus faible que celle du chlorure d'argent aux mêmes concentrations, décroît immédiatement lorsque la grosseur des grains augmente. Il faut donc chercher à avoir les suspensions les plus fines possibles.

Lors de la précipitation par une solution de chlorure de baryum à 10 0/0, l'introduction *récente* dans le réactif de traces infinitésimales de SO^{4--} rend le précipité beaucoup plus opaque en amorçant une suspension semi-gélatineuse immédiate dans l'eau étudiée. Malgré le gain de sensibilité qui en résulte, on opérera de préférence dans un cristallisoir de grande taille sur 100 cm³ d'eau. Celle-ci sera tout d'abord rendue nettement acide (p_H 3). On lui ajoute pour cela, à 1 goute près, la quantité de ClHn ou n/10 qui a été nécessaire pour faire virer l'hélianthine lors de la détermination de l'alcalinité totale par la méthode habituelle. On verse ensuite 12 cm³ de solution à 1 0/0 de gélatine (la gélatine commerciale est le plus souvent exempte de sulfates), puis rapidement l'eau acidulée sur 1 cm³ du chlorure de baryum à 10 0/0. Le volume total ne dépasse pas 125 cm³. L'émulsion obtenue après 15 minutes est remarquablement stable et d'opacité bien proportionnelle à la teneur en SO^{4--}. Comme pour les chlorures, on opère par comparaison directe et il est bon de faire intervenir une correction de solubilité.

Solution étalon : 10 cm³ de ClHn, 0,586 g. de sulfate de sodium pur, refondu en creuset de platine ; on étend à 1 litre et dilue au dixième ; 90 cm³ de cette solution, versés sur 10 cm³ de gélatine à 1 0/0, et 1 cm³ de réactif, fournissent un type dont 1 cm³ correspond

(10) *Zur lehre von den Zuständen der Materie. Kolloïd Zeitschrift*, 1908, t. 2, p. 199, et la suite.

à un 1/2 mg. de SO^4Ca par litre, pour des prises d'essai de 100 cm^3 de l'eau étudiée.

Vers la fin de nos recherches, nous avons eu connaissance d'un mémoire récent (11) sur le microdosage des sulfates par méthode néphélométrique auquel on se reportera avec profit. L'auteur de ce travail a utilisé un photomètre pour lequel il a étudié un mode opératoire très voisin de celui qui vient d'être décrit.

Ce n'est vraisemblement pas la seule tentative qui ait été faite dans cette voie; mais il manquait à toutes ces intéressantes mises au point l'instrument commode et sûr que constitue aujourd'hui la cellule photoélectrique.

Contrôle des eaux d'alimentation (*).

Après recherche et dosage éventuel de l'ammoniaque et des nitrites, on évalue chaque jour le taux de chlorures et de nitrates, par comparaison avec les liqueurs-types indiquées dont la concentration représente la limite généralement admise ou en est une fraction simple. Une telle surveillance est particulièrement recommandée pendant les périodes de sécheresse et les grandes chaleurs de l'été. Une fois l'installation faite, ce contrôle ne demande guère au premier aide-chimiste venu, avec un peu d'habitude, qu'une 1/2 h. de travail quotidien.

On aura intérêt à représenter les résultats sur un graphique de façon à suivre de semaine en semaine les variations imperceptibles d'un jour à l'autre. L'interprétation présente rarement de réelles difficultés. Surtout en l'absence de quantités décelables d'ammoniaque, des traces de nitrites n'impliquent pas forcément une pollution, mais leur apparition ou une teneur croissante représentent des indices dont il sera toujours bon de rechercher la cause (orages, réduction des nitrates sous l'influence des rayons ultraviolets solaires ou exceptionnellement par des coli-bacilles, etc...). Le cas des nitrates, celni des chlorures, sont plus complexes : il est notamment nécessaire de ne pas ignorer la nature des terrains d'où provient l'eau.

Autres applications.

Inversement, l'étude systématique en fonction du temps de nombreuses eaux, fréquemment prélevées en des points divers d'une région, apporterait une contribution importante à l'étude des sous-sols traversés. Il serait nécessaire pour cela d'étendre la méthode au dosage d'autres substances en dissolution dans l'eau (chaux, magnésie, silice, phosphates...). Pour le magnésium la question a été abordée. Il semble bien qu'il soit difficile d'utiliser *directement* (14) le phosphate ammoniaco-magnésien ou d'obtenir un résultat précis à l'aide de la réaction de Schlagdenhaufen. Par

(11) Chathon, *J. Pharm. Ch.*, 1931 (8), t. 13, p. 321.

(*) Méthode mise au point et utilisée pour la première fois à la demande de la Municipalité de Grenoble.

contre l'importance du sujet en chimie biologique a suscité plusieurs méthodes colorimétriques basées sur l'emploi de diazoïques bien choisis (12) (13).

Ces dosages à la cellule photoélectrique, une fois mis au point pour chaque milieu plus ou moins déterminé, paraissent devoir se ramener aux deux ou trois cas typiques vus précédemment. Ils faciliteront l'étude rapide des variations de minéralisation des eaux thermales et des autres eaux naturelles, ainsi que de nombreuses comparaisons de ces eaux entre elles, travaux qui ouvriraient certainement la voie à de multiples conclusions physiologiques et médicales (14) (15).

Citons encore, comme applications possibles, le contrôle de l'épuration (épuration des eaux en vue d'un usage industriel déterminé, épuration biologique des eaux résiduaires).

(Laboratoire municipal de Grenoble, C. Brugeas, directeur.)

N° 9. — Appareil pour l'étude de la destruction des matières organiques; par Ernest Kahane.

(10.11.1932.)

Description d'un appareil permettant d'effectuer commodément la destruction de plusieurs centaines de grammes de substances organiques, par la méthode nitro-sulfo-perchlorique ou une méthode analogue. Les produits volatils de la réaction peuvent être recueillis et étudiés.

Le problème de la destruction des matières organiques se pose très fréquemment en chimie analytique. En effet, cette destruction est une opération fondamentale qui précède nécessairement, dans la majeure partie des cas, la recherche ou le dosage des éléments minéraux faisant partie de la molécule organique ou disséminés au sein de matières organiques.

L'incinération paraît, *a priori*, la méthode la plus simple qui permette de se débarrasser des matières organiques. En réalité, cette opération présente une foule d'inconvénients résultant : 1° de la température élevée à laquelle elle se produit et où les dérivés de certains éléments se volatilisent d'une façon appréciable et parfois complète (As, Hg, etc.) ; 2° de la réduction possible de certaines substances fixes avec formation de métaux volatils (Zn, Cu, etc.) ; 3° de difficultés techniques comme le risque de pertes par projections au cours de la dessication et de la combustion de nombreuses

(12) KOLTHOFF, *Biochem. Z.*, 1927, t. 185, p. 344-348.
(13) E. EEGRIWE, *Z. analyt. Chem.*, 1929, t. 76, p. 354.
(14) A. et R. SARTORY, J. MEYER et E. KELLER, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 400-403.
(15) F. BLANCHEZ et L. BETHOUX, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 469-472.

substances ; 4° enfin, dans le cas des tissus animaux et végétaux, de la quasi-impossibilité de réaliser une incinération intégrale.

Cette dernière difficulté mérite d'autant plus d'être prise en considération qu'il est fréquemment nécessaire d'opérer sur une quantité importante de matière. En effet, les éléments minéraux des tissus s'y trouvent en faible quantité et on est généralement obligé, en chimie biologique, d'opérer sur des échantillons de plusieurs grammes, même dans l'application des méthodes microanalytiques.

Mais c'est surtout en toxicologie que la difficulté de destruction des matières organiques prend toute son importance. Les toxicologues opèrent en effet sur des quantités de viscères pouvant atteindre le kg. et plus, alors que les traces d'éléments minéraux à rechercher et à doser sont de l'ordre du mg. ou tout au plus du cg. Il est donc indispensable, en toxicologie, non seulement d'utiliser une méthode de destruction aussi commode et rapide que possible, mais encore d'éviter avec soin tous les risques de perte des éléments recherchés.

Il a été mis au point de nombreuses méthodes de destruction par voie humide, mais il semble qu'on puisse encore faire des progrès, et qu'une méthode permettant la destruction intégrale et rapide des matières organiques puisse présenter certains avantages sur les méthodes classiques.

La méthode perchlorique de destruction des matières organiques, que j'ai déjà appliquée à la solution de divers problèmes analytiques (1) paraît pouvoir être utilisée avec avantage à la « minéralisation » de quantités importantes de substance.

J'en poursuis l'étude au Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie et j'ai pu établir une technique, rapide et dépourvue de danger, que j'ai appliquée à la destruction de nombreux échantillons de viscères, dont le poids a pu atteindre, dans un cas, près de 1.500 grammes (2).

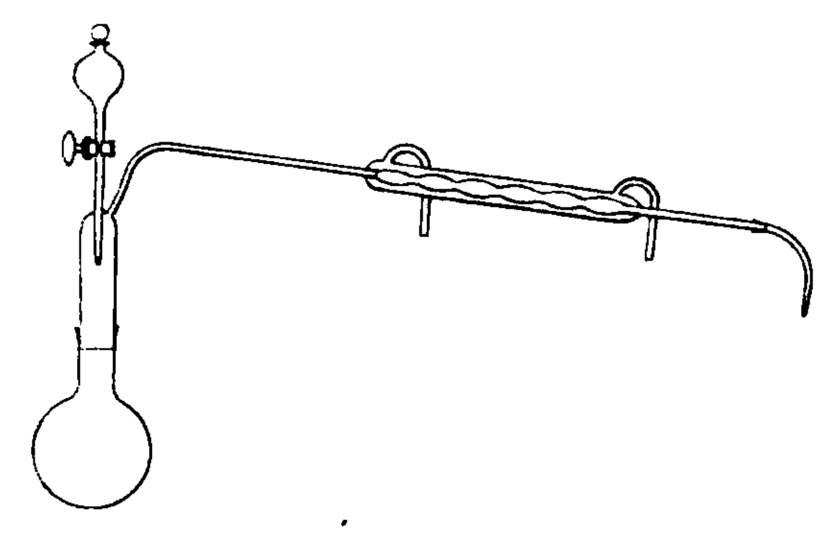
Cette technique consiste à effectuer une attaque nitro-sulfurique de la matière organique puis à ajouter l'acide perchlorique goutte à goutte dans le liquide chaud, de façon à oxyder les substances ayant résisté à l'action des acides nitrique et sulfurique.

La destruction nitro-sulfo-perchlorique peut se faire, ainsi que je l'ai indiqué, dans un récipient quelconque, tel qu'un simple ballon, mais j'ai trouvé avantage à faire construire l'appareil suivant (3) grâce auquel la destruction peut être conduite plus aisément, et qui permet surtout de condenser les vapeurs et d'effectuer l'étude des produits volatils de la réaction.

(1) E. Kahane. Emploi de l'acide perchlorique comme oxydant pour le dosage du soufre dans le caoutchouc. *Ann. Chim. anal.*, 1927, t. **9**, p. 261. — L. Lematte, G. Boinot et E. Kahane. Dosage du soufre total dans les tissus et les aliments. *Ann. Chim. anal.*, 1927, t. **9**, p. 296. — L. Lematte, G. Boinot, E. Kahane et Mme M. Kahane. Dosage de la silice dans les substances végétales, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1459; *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1931, t. **13**, p. 668-677. — E. Kahane. Dosage du titane dans les pommades. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1932, t. **16**, p. 194-202.

(2) E. Kahane. Destruction de quantités importantes de matières organiques au moyen de l'acide perchlorique, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1018; *Bull. Soc. chim. Biol.*, 1932, t. **14**, p. 294-305.

(3) Cornette, 12, rue de Lanneau, à Paris, constructeur.



Cet appareil, en Pyrex, et entièrement assemblé par rodages, se compose d'un ballon de 1500 cm^3 à col large et court sur lequel vient s'ajuster un col mobile fermé à sa partie supérieure. Cette pièce est surmontée d'une ampoule à robinet à pointe effilée et elle porte une tubulure latérale coudée. L'extrémité de cette tubulure est rodée sur un réfrigérant de Barbot à boules, dont le tube intérieur est prolongé par une allonge coudée. Un thermomètre à chemise peut être introduit dans le ballon et permet de suivre la marche de l'opération (4).

La destruction nitro-sulfo-perchlorique des matières organiques est actuellement effectuée dans cet appareil au moyen d'une technique voisine de celle qui a été précédemment décrite (2), la principale différence consistant dans la substitution d'un mélange de deux vol. ClO^4H $d = 1{,}61$ et un vol. $NO^3H, d = 1{,}38$, à l'acide perchlorique pur préalablement recommandé.

Cette technique a été appliquée jusqu'à présent à l'étude de l'arsenic (5) et de divers éléments métalliques. En collaboration avec M. R. Fabre, Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie, j'ai présenté une note sur ce dernier sujet au Congrès de Prague de la Société de Chimie Industrielle (sept. 1932).

N° 10. — Sur quelques ammines cuivriques et cadmiques; par M. AUMÉRAS et A. TAMISIER.

(16.11.1932.)

Dans ce mémoire les auteurs étudient tout d'abord, à l'aide de la méthode spectrophotométrique, quelques complexes cupriazotés obtenus à partir des bases de la série aliphatique et de la série hété-

(4) Cet appareil peut rendre service dans l'emploi d'autres méthodes de destruction de la matière organique que la méthode nitro-sulfo-perchlorique, et en particulier dans l'application des méthodes sulfo-nitriques d'Armand Gautier ou de Denigès.

(5) E. Kahane. Recherche et dosage de l'arsenic des matières organiques après destruction perchlorique, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 48.

rocyclique. Ils montrent qu'en général ces composés suivent une règle de substitution d'après laquelle un atome de cuivre s'unit à quatre atomes d'azote. La détermination de la constante d'équilibre de ces divers complexes indique que leur stabilité diminue — pour une même série — quand la substitution devient plus grande et que le poids moléculaire de la base s'élève. Les auteurs étudient ensuite le complexe cadmiammonique à l'aide de la méthode des coefficients de partage et de la méthode des solubilités; ils déterminent sa constitution et la valeur de sa constante de dissociation à 20° C.,

Enfin l'étude de ce complexe cadmiammonique à l'état solide, réalisée par la méthode des pertes de poids en températures croissantes, et comparée à l'étude du complexe cuivrique correspondant, fournit aux auteurs des renseignements sur les produits de décomposition de ces combinaisons et sur leurs stabilités thermiques respectives.

Complexes en solutions. — Complexes cuivriques.

L'ammoniac, les amines primaires de la série aliphatique, ainsi que quelques bases de la série hétérocyclique, donnent avec les sels cuivriques (le nitrate par exemple) des complexes colorés en bleu intense.

Le premier terme de cette série de complexes (combinaison du nitrate de cuivre avec l'ammoniac) a déjà fait l'objet d'études très approfondies (1), toutes sont d'accord pour montrer l'existence d'un ion cupritétrammonique $[Cu(NH^3)^4]^{++}$ très stable. Il nous a donc paru intéressant d'étudier d'autres bases pour rechercher l'influence des radicaux hydrocarbonés soudés à l'azote, sur la constitution et la stabilité du complexe engendré. A cet effet nous avons expérimenté les bases suivantes :

La méthylamine et l'allylamine pour la série aliphatique.

La pyridine, la nicotine et la quinoléine pour la série hétérocyclique.

Le changement très net de la couleur au cours de ces réactions nous invitait à choisir la méthode spectrophotométrique comme mode d'investigation.

Cette méthode est une application des mesures d'absorption de la lumière à la méthode générale dite des « Variations continues » (2), élaborée à plusieurs reprises par MM. G. Urbain, Cornee et P. Job, puis définitivement mise au point par M. P. Job.

Cette méthode comprend :

1° L'étude des mélanges équimoléculaires de constituants simples qui fixera la composition du complexe.

2° L'étude des mélanges non équimoléculaires qui donnera la constante de dissociation et par suite la stabilité du complexe.

Méthode spectrophotométrique proprement dite. — Cette méthode consiste à mesurer pour une longueur d'onde donnée, convenablement choisie, l'absorption de la lumière par des mélanges équimo-

(1) P. Job, *Annales de Chimie*, 1928 (10), t. 9, p. 185.
(2) P. Job, *Annales de Chimie*, 1928, (10), t. 9, p. 113.

lécolalres à proportions variables des deux constituants simples (nitrate de cuivre et base azotée), on construit la courbe des écarts entre la courbe expérimentale et la droite qui joint les points correspondant aux constituants simples (l'absorption de la lumière étant une propriété additive). La courbe des écarts passe par un maximum, dont la position représente la composition du complexe.

L'étude de l'absorption de la lumière par des mélanges non équimoléculaires à proportions variables donne directement la « composition maximum » nécessaire pour le calcul de la constante d'équilibre.

Cette méthode parfaite en théorie, puisqu'elle repose sur la mesure d'une propriété, la plus additive que l'on connaisse, est limitée par les grosses erreurs que l'on commet sur les mesures d'absorption.

Pour nos recherches nous avons utilisé le spectrophotomètre de Féry; cet appareil donne directement, par une simple lecture, la constante d'absorption à un facteur près ne dépendant que de la longueur d'onde et de l'épaisseur traversée. Remarquons et insistons sur ce fait qu'il n'y a pas avantage à effectuer des mesures absolues, la longueur d'onde étant choisie une fois pour toutes et l'épaisseur étant constante pour une même série de mesures.

La longueur d'onde la plus favorable à ces déterminations nous a paru être 6100 Å environ. Elle correspond à la couleur complémentaire du complexe.

L'épaisseur des cuves était déterminée par les conditions optima de nos mesures (2 mm. à 2 cm). Comme l'appareil ne permet d'opérer que dans des limites de concentrations assez faibles, nous avons remédié à cet inconvénient en utilisant des cuves de compensation, ce qui a pour effet de déplacer le zéro de l'appareil.

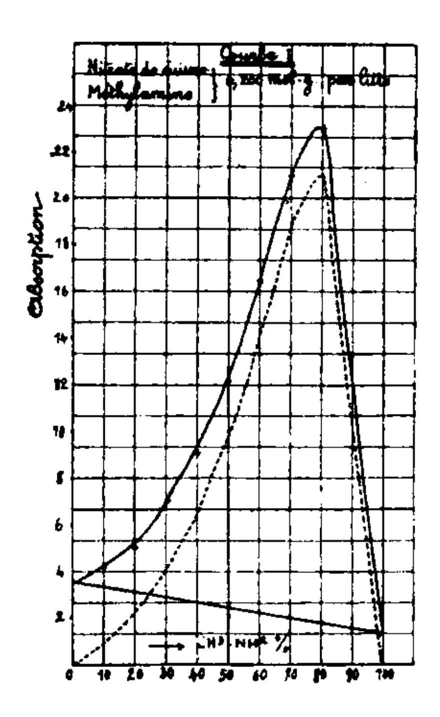
Remarque. — On ne peut étudier l'absorption des mélanges de constituants simples (nitrate de cuivre — base) en proportions quelconques, qu'en empêchant la formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre. Pour cela, on fait rétrograder la dissociation ionique de la base étudiée par adjonction au milieu réactionnel d'un sel à ion commun, le sulfate ou le chlorhydrate de la base.

Les solutions aqueuses des deux réactifs, nitrate de cuivre et base, étaient préparées à partir des solutions de titres connus, on ajoutait la même quantité de sel d'amine (solide ou solution) à chacune des solutions et diluait convenablement.

Ion cupritétraméthylamminique.

Nos déterminations ont porté :

1° *Sur des solutions équimoléculaires.* — Nous n'avons étudié qu'un seul exemple étant donnée la parenté étroite de la méthylamine et de l'ammoniac. Les deux solutions renfermaient l'une 0,200 mol./g. par litre de $(NO^3)^2Cu$, l'autre 0,200 mol./g. par litre de $CH^3\text{-}NH^2$; toutes deux en solutions saturées de sulfate de méthylamine. La courbe I montre l'existence d'un maximum d'absorption ayant lieu pour 20 0/0 de sel cuivrique et 80 0/0 de méthyl-



amine. Le complexe renferme donc quatre molécules d'amine pour un atome de cuivre. La réaction devra donc se formuler :

$$Cu^{++} + 4CH^3.NH^2 \rightleftarrows [Cu(CH^3.NH^2)^4]^{++}$$

2° *Sur des mélanges non équimoléculaires* en solutions saturées de chlorhydrate de méthylamiae, ce qui conduit à la constante d'équilibre, c'est-à-dire à la stabilité du complexe. Cette constante est donnée par la formule :

$$K = \frac{C_{Cu^{++}} . C^4_{CH^3.NH^2}}{C_{[Cu(CH^3.NH^2)^4]^{++}}} = \frac{\Gamma^4 p^3 [x(p + 4) - 4]^5}{(p - 1)^4 (4 - 5x)} \quad (3)$$

Dans cette formule : Γ = Concentration de $(NO^3)^2Cu$ en mol./g. par litre. Γ' = Concentration de CH^3NH^2 en mol./g. par litre. x = composition maximum. $p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Concentrations		$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$	Composition maximum x	$K_{15°}$
Γ en $(NO^3)^2Cu$	Γ' en $CH^3.NH^2$			
0,01	0,3	30	0,19	$1,1.10^{-8}$
0,015	0,3	20	0,24	$1,6.10^{-8}$
0,02	0,3	15	0,28	$2,1.10^{-8}$

$K_{15°} = 1,6.10^{-8}$

Comparons la moyenne ainsi trouvée à la valeur de K correspondant à l'ammoniac et à l'éthylènediamine :

Amines	K
NH^3	5.10^{-10} (4)
$CH^3.NH^2$	$1,6.10^{-8}$
$(CH^2.NH^2)^2$	$1,5.10^{-6}$ (4)

(3) On trouve le détail du calcul dans P. Job, *Annales de Chimie*, 1928 (10), t. **9**, p. 113.
(4) P. Job, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 204.

En résumé on constate :

1° Que la méthylamine se substitue à l'ammoniac dans le complexe, molécule à molécule.

2° Que pour les combinaisons cuivriques de la série aliphatique, la stabilité diminue quand la substitution devient plus grande et que le poids moléculaire de la base s'élève.

Remarque. — Dans l'étude des solutions équimoléculaires de CH^3NH^2 et de $(NO^3)^2Cu$, on ne peut pas utiliser le chlorhydrate de méthylamine comme antiprécipitant, car dans ces conditions il précipite un sel de couleur vert olive, rendant les mesures impossibles. La constitution de ce sel est probablement la suivante, par analogie avec un sel obtenu par M. P. Job avec l'ammoniac (5), les conditions d'obtention étant les mêmes :

$$\left[Cu\begin{matrix}Cl^4\\(CH^3.NH^2)^2\end{matrix}\right](CH^3.NH^3)^2$$

Ce sel ne précipite pas dans des solutions diluées du sel cuivrique.

Ion cupritétraallylamminique.

Lorsqu'on ajoute de l'allylamine à une solution aqueuse de nitrate de cuivre, la liqueur devient bleue intense, ce qui est le signe de la formation d'un complexe. L'étude des solutions équimoléculaires de nitrate de cuivre et allylamine en solution concentrée de sulfate d'allylamine montre que l'ion complexe renferme 4 molécules d'amine pour un atome de cuivre. Sa formule s'écrira donc :

$$[Cu(CH^2 = CH.CH^2.NH^2)^4]^{++}$$

N'ayant plus de substance, nous n'avons pu poursuivre l'étude des solutions non équimoléculaires.

Evolution de la liqueur renfermant le complexe. — La liqueur renfermant le complexe précédent abandonnée à elle-même en flacon bouché, à l'obscurité, pendant trois mois, a fourni un liquide noirâtre, ainsi qu'un léger précipité, le précipité lavé 4 fois à l'eau pure et séché dans le vide sec se présente sous la forme d'une poudre microcristalline verte. Les eaux-mères diluées, ainsi que les eaux de lavages, présentent une belle fluorescence verte.

Etude de la substance verte. — Nous avons pesé la presque totalité de notre substance. Celle-ci, chauffée modérément au début, ne donne pas trace de vapeur alcaline, mais uniquement de la vapeur d'eau.

Analyse. — Subst., 0,028 g.; Poids de CuO, 0,015 g. — Trouvé : Cu 0/0, 42,7. — Calculé pour $CuO,4\,H^2O$, 41,9.

Le produit obtenu serait donc un hydrate d'oxyde particulier. Traitée par l'ammoniaque, cette substance conduit au complexe de Schweitzer. N'ayant plus de matière, nous n'avons pu poursuivre cette étude, nous signalons simplement le fait.

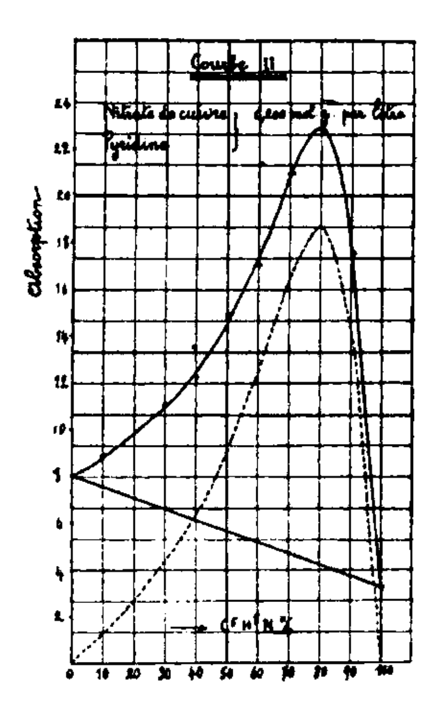
(5) P. Job, *Annales de Chimie*, 1928 (10), t. 9, p. 191.

La matière fluorescente provient sans doute d'une condensation de l'amine éthylénique sous l'influence du sel de cuivre pour donner un cycle fluorophore. Remarquons que les bases de même que les acides ne peuvent détruire la fluorescence.

Ion cupritétrapyridique.

Nos mesures ont porté :

1° Sur des mélanges équimoléculaires contenant respectivement 0,200 et 0,100 mol./g. par litre de chacun des constituants simples (nitrate de cuivre et pyridine) et 10 g. de sulfate de pyridine par litre. La courbe II fournit un exemple des résultats obtenus.



Dans les deux cas la courbe des écarts passe par un maximum correspondant à 80 0/0 de pyridine et 20 0/0 de sel cuivrique. La réaction s'écrira donc :

$$Cu^{++} + 4\,C^5H^5N \rightleftarrows [Cu(C^5N^5N)^4]^{++}$$

2° Sur des solutions non équimoléculaires (contenant 10 g. de sulfate de pyridine par litre), ce qui fixe la stabilité du complexe. Avec les notations précédemment indiquées, on a :

Concentrations		$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$	Composition maximum x	$K_{18°}$
Γ en $(NO^3)^2Cu$	Γ' en C^5H^5N			
0,01	0,5	50	0,37	$1,2.10^{-4}$
0,02	0,5	25	0,46	$3,4.10^{-4}$
0,02	0,4	20	0,50	$2,1.10^{-4}$
0,04	0,5	12,5	0,54	$5,7.10^{-4}$

$K_{18°} = 3,1.10^{-4}$ (6)

(6) Nous expliquerons plus loin que les différences trouvées pour la valeur $K_{18°}$ n'influent pas sur l'intérêt de nos mesures.

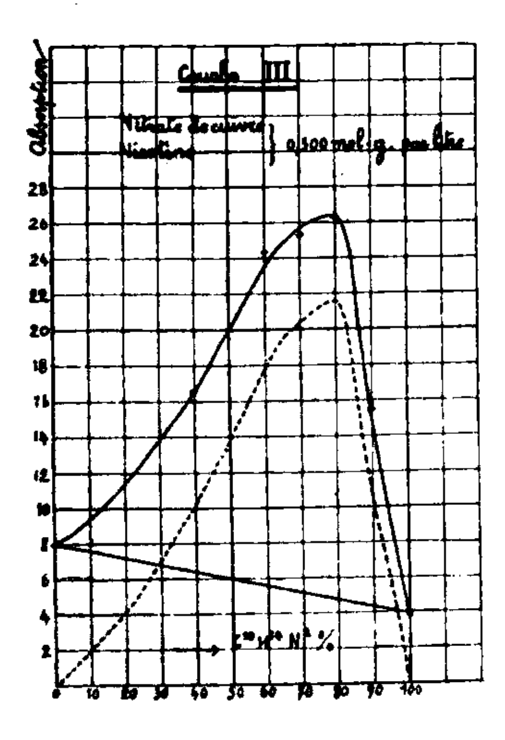
En résumé, la pyridine donne avec le nitrate de enivre un complexe analogue à celui formé avec l'ammoniac, mais beaucoup plus dissocié.

Remarque. — La pyridine réagit sur le nitrate de cuivre en solution concentrée de chlorhydrate de pyridine pour donner un précipité vert. Tout d'abord, nous avons pensé qu'il s'agissait du dérivé : $\left[Cu^{Cl^4}_{Py^2}\right](PyH)^2$, par analogie avec un dérivé ammoniacal préparé par M. P. Job dans les mêmes conditions. Cependant il n'en est rien, car la formule indiquée ci-dessus exige 27,1 0/0 de chlore, alors que l'analyse n'en révèle que 23,6 0/0. De plus cette substance se dissout entièrement dans l'eau pour redonner la solution primitive.

Les eaux-mères résultant du traitement précédent, évaporées, conduisent à la formation d'un complexe jaune, cristallisé en aiguilles.

Ion cupritétranicotinique.

L'étude des solutions équimoléculaires, conduite de la même manière que précédemment, permet de mettre en évidence un complexe renfermant 4 molécules de nicotine pour 1 atome de cuivre. (La courbe III donne un exemple.) Ce fait s'explique bien, étant



donnée la constitution de la nicotine ; en effet, nous savons que seul l'azote du noyau pyridique possède la propriété de donner un ion cupriazoté, l'autre étant inactif vis-à-vis du sel cuivrique :

CH — C — CH — CH² — CH² — CH² — N — CH³ ; CH, CH, CH, N (noyau pyridique)

La réaction devra donc se formuler :

$$Cu^{++} + 4C^5H^4N.C^5H^{10}N \rightleftarrows [Cu(C^5H^4N.C^5H^{10}N)^4]^{++}$$

L'examen de plusieurs solutions non équimoléculaires nous a donné les valeurs suivantes pour K :

Concentrations		$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$	Composition maximum x	K_{15°
Γ en $(NO^3)^2Cu$	Γ' en $C^{10}H^{14}N^2$			
0,02	0,5	25	0,52	$0,97.10^{-3}$
0,02	0,4	20	0,54	$4,6.10^{-3}$
0,01	0,4	8	0,66	$1,8.10^{-3}$
0,1	0,4	4	0,70	$1,6.10^{-3}$

$K_{15^\circ} = 2,2.10^{-3}$

Comparons la moyenne ainsi trouvée à la valeur de K obtenue pour la pyridine :

Bases	K
Pyridine	$3,1.10^{-4}$
Nicotine	$2,2.10^{-3}$

Pour la série hétérocyclique, la conclusion est donc analogue à celle que nous avons donnée pour la série aliphatique, savoir que :

1° Les combinaisons formées renferment quatre molécules de base contenant un atome d'azote actif par atome de cuivre.

2° La stabilité de ces complexes diminue quand la substitution et le poids moléculaire deviennent de plus en plus grands.

Précision de la méthode spectrophotométrique. — Nous avons déjà fait remarquer que les mesures d'absorption comportent de grosses erreurs. Prenons la formule qui nous permet d'évaluer la constante de dissociation K des complexes cupriazotés en fonction de la composition maximum x :

$$K = \frac{\Gamma^4 p^3[x(p+4)-4]^5}{(p-1)^4(4-5x)}$$

Le crochet du numérateur a généralement une valeur très faible et l'erreur relative commise sur ce terme, élevée à la puissance 5 est très grande.

Un calcul d'erreurs — que nous ne reproduirons par ici — montre que les résultats donnés par la méthode spectrophotométrique ne sont que grossièrement approximatifs. Dans le cas de la pyridine et de la nicotine les valeurs de K trouvées dépassent légèrement les limites des erreurs expérimentales calculées.

Il est probable que, si l'erreur relative commise sur Γ' pouvait être évaluée (les solutions des sels de bases n'étant pas exactement neutres cette détermination est impossible), les différences trouvées pour K rentreraient dans le domaine des erreurs expérimentales.

L'approximation de nos résultats est cependant suffisante pour le but poursuivi, savoir la comparaison de la stabilité des différents complexes. Les valeurs de K qui mesurent cette stabilité sont, pour les divers composés étudiés, assez éloignées les unes des autres pour permettre des conclusions précises.

Action de la quinoléine sur le nitrate de cuivre.

La quinoléine ne donne pas avec le nitrate de cnivre le complexe bleu obtenu avec les bases déjà étudiées. Lorsqu'on fait agir la quinoléine sur une solution de nitrate cuivrique on observe successivement une coloration verte de la solution, puis formation d'un précipité. Ce précipité, filtré, lavé à l'alcool, puis séché dans le vide sec est bleu gris.

Analyse. — Cette substance renferme du cuivre et de la quinoléine. Nous n'avons effectué que le dosage du cuivre.

Subst., 0,454 g. ; CuO, 0,097 — Cu, 16,9 0/0.

Ce chiffre semble correspondre à la formule :

$$2(NO^3)^2Cu,\ 3C^9H^7N$$ qui exige 16,6 0/0 Cu

Ce composé se décompose sans fondre vers 180°.

En 1905 Pfeiffer et Pimmer (7) ont signalé une combinaison du nitrate de cuivre et de la quinoléine correspondant à : $(NO^3)^2Cu$, $2\,C^9H^7N$. Ce complexe était préparé par broyage du nitrate de cuivre solide avec la quinoléine, puis porté à 60° pour éliminer l'excès de base non combinée. La recristallisation dans l'alcool bouillant donne un produit de même composition fondant à 245-250°.

Il est donc probable que nous avons affaire à deux substances bien différentes. Signalons cependant qu'un composé analogue à celui que nous avons analysé a été obtenu avec le sulfate de cuivre (8) et dans des conditions semblables.

Peut-être faut-il voir, dans cette façon de se comporter du nitrate de cuivre, une action spécifique du solvant (H^2O) ?

Essai d'explication de l'anomalie de la quinoléine. — La façon dont se comporte la quinoléine vis-à-vis des sels cuivriques est fort différente de celle des deux autres bases (pyridine et nicotine) qui possèdent également un noyau pyridique. Ceci provient sans doute d'une différence de constitution qui n'est pas mise en évidence par la formule chimique. Etant donné ce que l'on sait sur la couleur et la constitution des corps, la comparaison des spectres ultra-violets pourrait peut-être apporter quelques lumières.

L'étude bibliographique (9) montre que les spectres de la nicotine et de la pyridine ont des caractères communs, alors que celui de la quinoléine se sépare nettement des deux autres. La présence d'un noyau benzénique modifie donc profondément les propriétés du noyau pyridique, il n'est donc pas étonnant que la quinoléine ne possède pas la propriété des deux autres bases de donner des complexes colorés en bleu.

Conclusions. — En résumé, les combinaisons cupriazotées étudiées suivent la loi générale de substitution. Un atome de cuivre s'unit à quatre atomes d'azote appartenant aux groupements :

(7) Pfeiffer et Pimmer, *Z. anorg. Chem.*, 1905, t. **48**, p. 107.
(8) Lachowicz, *Monatsh. Chem.*, 1889, t. **10**, p. 889.
(9) J. Foex, *J. Chem. Soc.* 1913, t. **103**, p. 1193. — Fischer et Steiner, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 882.

— NH^2 (amine primaire aliphatique)
= N — (Cycle de la pyridine)

Pour ce dernier cas, la condition est nécessaire, mais elle n'est pas suffisante, ainsi que cela résulte de l'étude de la quinoléine.

La stabilité de ces complexes — pour une même série — diminue quand la substitution devient plus grande et que le poids moléculaire s'élève.

Complexe cadmiammonique

Comme pour les complexes cuivriques, nous nous sommes proposé de déterminer sa composition et sa stabilité. Notons que le cadmium ne donne pas d'ion complexe avec les bases azotées autres que l'ammoniac.

Détermination de la composition. — Les mesures effectuées par Dawson et Mac Crae (10) sur les coefficients de partage de l'ammoniac entre le chloroforme et l'eau en présence d'iodure de cadmium, ne semblent pas leur avoir donné des résultats satisfaisants. Cela tient, croyons-nous, au fait que l'iodure de cadmium n'est pas à l'état de molécules simples. Nous avons donc repris deux déterminations en présence d'un autre sel, le sulfate.

Dans le cas actuel, la méthode des coefficients de partage consiste à mesurer la concentration des molécules d'ammoniac dans une solution aqueuse de complexe cadmiammonique, en agitant cette solution avec du chloroforme et en dosant l'ammoniac dans ce dissolvant. Voici les résultats obtenus à 16° :

$$\left(\frac{C_{H^2O}}{C_{CHCl^3}} = 27,5\right)$$

Concentrations en SO^4Cd	Concentrations NH^3 couche aqueuse	Concentrations NH^3 couche $CHCl^3$	Concentrations NH^3 libre couche aqueuse	Molécule de NH^3 combiné	Formules
0,210	1,53	0,047	1,45	0,082	$Cd(NH^3)^{3,84}$
0,210	0,76	0,0237	0,678	0,081	$Cd(NH^3)^{3,86}$

L'inspection de ce tableau montre que, pour des domaines assez grands de concentration en ammoniac, le complexe renferme sensiblement, aux erreurs d'expérience près, 4 molécules d'ammoniac pour un atome de cadmium.

Détermination de la stabilité. — Nous avons utilisé la méthode des solubilités. Cette méthode consiste à mesurer la solubilité d'un sel peu soluble dans des solutions ammoniacales à diverses concentrations. Le sel de cadmium employé était l'oxalate, ce choix a de l'importance, en ce sens qu'il permettait des dosages volumétriques au permanganate.

La réaction de dissolution s'écrit :

$$C^2O^4Cd + 4NH^3 \rightleftarrows [Cd(NH^3)^4]C^2O^4$$

Nous avons les relations suivantes :

(10) Dawson et Mac Crae, *J. Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 1245.

$$C_{Cd} \cdot C^4_{NH^3} = K \cdot Z \text{ (Loi d'action de masse)}$$
$$C_{C^2O^4} \cdot C_{Cd} = \varepsilon^2 \text{ (Produit de solubilité)}$$
$$C_{Cd} + Z = C_{C^2O^4} = S \text{ (Solubilité)}$$
$$C_{NH^3} + 4Z = E \text{ (Répartition de l'ammoniac)}$$

Dans lesquelles : C_{NH^3}, C_{Cd}, $C_{C^2O^4}$, Z sont respectivement les concentrations en ammoniac, ions cadmium, ions oxalique et complexe ; S est la solubilité de l'oxalate de cadmium en mol./g. par litre dans une solution aqueuse renfermant E mol./g. par litre d'ammoniac, K représente la constante d'équilibre et ε^2 le produit de solubilité de l'oxalate de cadmium.

Tous calculs faits, on trouve :

$$K = \frac{\varepsilon^2\left[E - 4\left(S - \frac{\varepsilon^2}{S}\right)\right]^4}{S^2 - \varepsilon^2}$$

Cette équation se simplifie de la manière suivante :

$$K = \frac{\varepsilon^2[E - 4S]^4}{S^2}$$

Les mesures de solubilité étaient effectuées par la méthode ordinaire à la température de 20°. L'équilibre est atteint au bout de 2 jours. On vérifie ce fait en dosant l'ion C^2O^4 au bout de temps croissants, dans les solutions claires.

Le dosage de l'ion C^2O^4 est très simple. Un certain volume de liqueur filtrée pour éliminer l'oxalate de cadmium en suspension, est additionné de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chauffe à 60° et titre au permanganate.

Pour le produit de solubilité (11) de l'oxalate de cadmium préparé en milieu acide, nous avons pris : $\varepsilon^2 = 2.10^{-8}$.

Voici les résultats obtenus :

E	S	K à 20°
1,08	0,118	$0,98.10^{-7}$
0,54	0,051	$1,23.10^{-7}$
0,335	0,023	$1,16.10^{-7}$

Les valeurs obtenues pour K sont suffisamment concordantes. La constante de dissociation de l'ion cadmiammonique sera donc : $K = 1,1.10^{-7}$. Ce nombre se rapproche de la valeur : $K_{25} = 2,5.10^{-7}$ (12) obtenue à partir des mesures de tensions de vapeur.

En résumé, la méthode des coefficients de partage permet de mettre en évidence un complexe ammonique renfermant 4 molécules d'ammoniac pour 1 atome de cadmium. D'autre part, la méthode des solubilités, modifiée par l'emploi d'un oxalate, conduit rapidement — par suite des dosages volumétriques — à la constante de dissociation de l'ion cadmiammonique, nous avons trouvé : $K = 1,1.10^{-7}$ à 20° C.

(11) LANDOLT et BÖRNSTEIN, Tables de Constantes, p. 1183.
(12) DE WIJS, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1925, t. 44, p. 674.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES COMPLEXES SOLIDES AMMONIÉS ET HYDRATÉS.

Les études théoriques de Magnus et Van Arkel (13) établissent que les complexes des métaux bivalents présentent la stabilité la plus grande pour la forme tétracoordonnée.

En solution aqueuse, les complexes cadmi (14) et cupriammoniques (15) ont fait l'objet de nombreux travaux ; ces travaux, aussi bien que nos propres déterminations, mettent en évidence un ion complexe renfermant 4 molécules d'ammoniac par atome de métal. Ce résultat est bien en accord avec la théorie précédente. Nous nous sommes demandé si à l'état solide ces complexes présentaient la même particularité. Nos recherches ont porté sur les sulfates de cadmium et de cuivre tétrammine hydratés.

Sulfate de cadmium tétrammine hydraté.

a) *A température constante.* — Si la chimie des hydrates salins et des ammines solides simples a fait de grands progrès — grâce à l'emploi de la méthode des « pertes de poids » à température constante, ou mieux encore en températures régulièrement croissantes — il n'en est pas de même des ammines métalliques hydratées. Cet état de choses tient à la difficulté que l'on rencontre dans l'analyse expérimentale des phénomènes. L'étude pure et simple des pertes de poids paraît présenter un inconvénient à cause du départ possible de deux éléments. On conçoit que ce départ puisse avoir lieu pour un de ces éléments à l'exclusion de l'autre ; dans ces conditions, la mesure seule d'une perte de poids n'indiquera pas s'il s'agit d'une élimination d'eau ou d'une élimination d'ammoniac. Remarquons toutefois et nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet, que la méthode des pertes de poids en températures croissantes peut fournir dans certains cas d'utiles renseignements. Tout d'abord il nous a semblé préférable d'étudier l'évolution de la composition du complexe dans le temps à température constante. Nous avons opéré sur le sulfate de cadmium tétrammine hydraté. Nous avons suivi la marche de la décomposition de la manière suivante : On étale la substance bien essorée en couche mince, la température d'opération étant celle du laboratoire, soit 12° ± 4°. Nous avons dosé simultanément, au bout de temps croissants, le sulfate de cadmium d'une part, l'ammoniac d'autre part ; l'eau étant obtenue par différence.

Pratiquement le sulfate de cadmium est dosé à l'état de SO^4Cd, par pesée, avant et après chauffage à 400°, d'un échantillon de substance de poids connu.

La teneur en ammoniac s'obtient par distillation de l'ammoniac d'un autre échantillon en présence de soude concentrée et en

(13) MAGNUS, *Z. anorg. Chem.*, 1922, t. **124**, p. 289.

(14) DE WIJS, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1925, t. **44**, p. 674 ; EULER, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 3400.

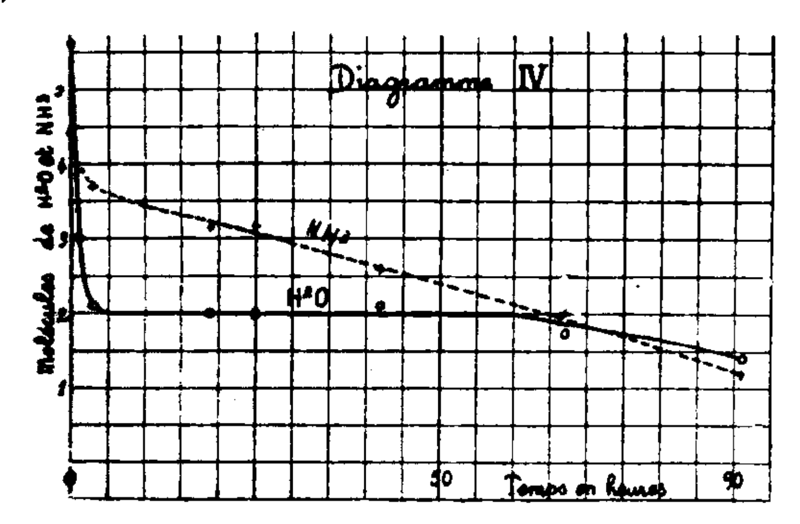
(15) P. JOB, *Ann. de Chim.*, 1928 (10), t. **9**, p. 185.

recueillant le distillat dans une liqueur normale d'acide sulfurique; l'excès d'acide est titré en retour par une liqueur ammoniacale demi-normale, en présence de rouge de méthyle.

Préparation du sulfate de cadmium tétrammine hydraté. — Ce composé a été préparé et décrit depuis longtemps par Malaguti et Sarzeau (16), d'une part; puis par Müller (17), d'autre part. On l'obtient en précipitant par l'alcool éthylique à 95° G.-L. une solution ammoniacale concentrée de sulfate de cadmium. Les auteurs ne sont pas d'accord sur l'état d'hydratation de ce sulfate; d'après les premiers, le corps correspondrait à : $SO^4Cd.4NH^3.4H^2O$, et d'après Müller il aurait pour formule : $SO^4Cd.4NH^3.2,5H^2O$.

Dans notre étude, c'est au procédé de préparation indiqué que nous nous sommes adressé; quant aux états d'hydratation proposés pour le sulfate de cadmium tétrammine, nous verrons plus loin ce qu'il faut en penser.

Les résultats obtenus sont représentés par le diagramme suivant (IV) :



L'examen du diagramme IV montre que, dans les trois premières heures d'exposition à l'air, la substance perd simultanément de l'eau et de l'ammoniac. Le départ de l'eau est particulièrement rapide, aussi il paraît logique de supposer qu'il s'agit de l'eau d'imbibition retenue par les cristaux, ce départ se poursuit jusqu'à l'obtention d'un corps dihydraté, la perte en eau est ensuite très faible. En ce qui concerne l'ammoniac, on constate que son départ s'effectue progressivement, sans qu'il soit possible à aucun moment de déceler l'existence d'un palier. Ce fait tient sans doute à ce qu'à chaque instant la tension de dissociation du complexe est telle que les conditions d'équilibre ne sont jamais satisfaites.

En résumé, il résulte de ce que nous venons de dire, que la formule du sulfate de cadmium tétrammine hydraté est vraisemblablement : $SO^4Cd(NH^3)^4(H^2O)^2$.

Cette formule se rapproche de celle qui a été proposée par Müller, tandis qu'elle s'éloigne beaucoup de la constitution indiquée

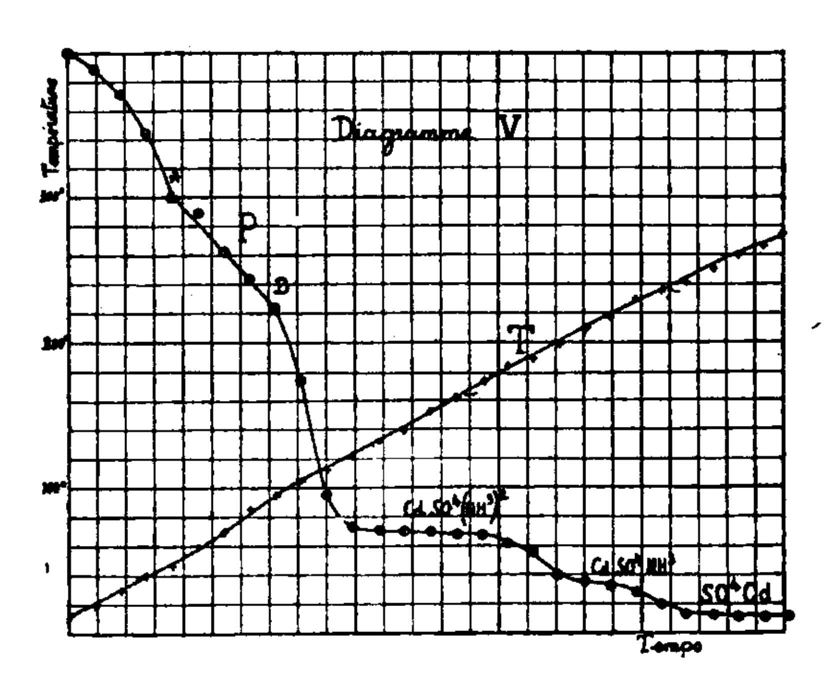
(16) Malaguti et Sarzeau, *Ann. Chim. Phys.*, 1843, t. 9, p. 431.
(17) Müller, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 1869, t. 149, p. 70.

par Malaguti et Sarzeau. Ces résultats s'expliquent facilement à l'aide du diagramme. Il résulte de son examen, que Malaguti et Sarzeau auraient effectué l'analyse de leur substance (18) peu de temps après préparation, et Müller deux heures après environ.

b) *En températures croissantes.* — Pour avoir des renseignements complémentaires sur les produits de décomposition du sulfate de cadmium tétrammine hydraté, nous avons utilisé la méthode dite des « Pertes de poids en températures régulièrement croissantes ». M. Auméras (19) a montré en effet que cette méthode, soit par utilisation de la balance à compensation hydrostatique de Guichard, soit par une technique personnelle appropriée, était susceptible de fournir d'intéressants renseignements sur la constitution des sels simples hydratés ou des complexes métalliques contenant un seul élément volatil : l'eau.

Le cas que nous nous proposons d'étudier se complique, du fait de la présence de deux éléments volatils : l'eau et l'ammoniac.

L'étude des variations de poids du sulfate de cadmium tétrammine réalisée par la technique de Guichard (20) — que nous ne décrirons pas — nous a permis de déterminer les domaines de stabilité thermique des différents composés obtenus par une élévation régulière de la température (21). L'analyse chimique fixait ensuite dans ces différentes zones de stabilité la composition du solide en équilibre. Le diagramme V résume nos déterminations.



La courbe des pertes de poids P présente une anomalie entre les points A et B, la vitesse de décomposition éprouve une diminution très nette, pour redevenir ensuite normale. Cette diminution paraît provenir du départ d'un seul élément. Reportons-nous maintenant

(18) Les conditions d'obtention étant les mêmes.

(19) Auméras, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 214 et *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 348.

(20) Guichard, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 62 et 251.

au diagramme IV et spécialement à la portion comprise entre l'abscisse 4 et l'abscisse 50, nous voyons que la substance perd de l'ammoniac seulement. Il semble donc logique d'expliquer ce fait par la décomposition de $SO^4Cd(NH^3)^4(H^2O)^2$, avec dégagement d'ammoniac.

Les paliers obtenus par la suite sont suffisamment nets pour qu'il soit inutile d'insister. Nous indiquerons simplement les résultats d'analyse.

Limites de stabilité thermique	SO^4Cd 0/0	NH^3 0/0	Formules
125°-180° (1er essai)...........	85.8	13,6	$SO^4Cd(NH^3)^2$
— — (2e essai)...........	86,2	13.4	$SO^4Cd(NH^3)^{1,9}$
205°-225°	91,9	6,5	$SO^4Cd(NH^3)$

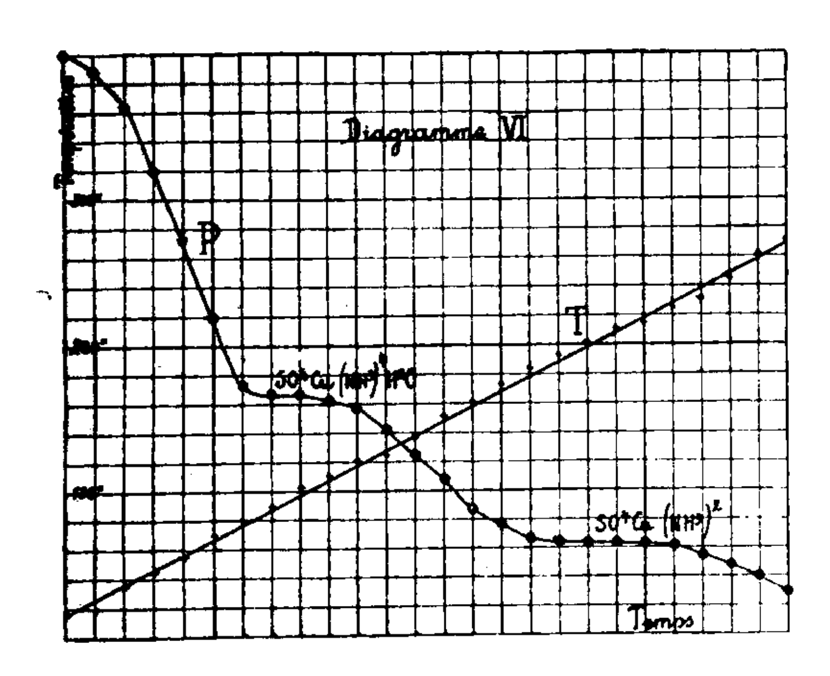
En résumé, la courbe et les analyses qui précèdent établissent nettement l'existence de deux ammines définies à 2 et 1 molécule d'ammoniac, les domaines de stabilité thermique étant respectivement 125-180° et 205-225°.

Sulfate de cuivre tétrammine hydraté.

Il était intéressant de comparer le processus de décomposition d'un autre sulfate tétrammine hydraté au précédent. Nous avons choisi celui qui dérive du cuivre.

La préparation de ce sel cuivrique est tout à fait analogue à la précédente. La phase solide obtenue correspond à la formule : $SO^4Cu(NH^3)^4(H^2O)^{10}$.

Le diagramme VI représente les résultats trouvés.



(1) Il serait aisé de déterminer avec une plus grande précision les limites de ces domaines à l'aide de la méthode proposée par l'un de nous (AUMÉRAS, *J. Chim. Phys.*, 1927, t. 24, p. 33).

Les analyses (22) des solides correspondant aux paliers sont consignées dans le tableau suivant :

Limites de stabilité thermique	SO^4Cu 0/0	NH^3 0/0	H^2O 0/0	Formules
80°-110°	65,0	27,8	7,2	$SO^4Cu(NH^3)^4H^2O$
170°-215°	82	16,5	négligeable	$SO^4Cu(NH^3)^2$

Les résultats précédents montrent la formation successive de deux ammines, la première : $SO^4Cu(NH^3)^4H^2O$ stable jusqu'à 110°, la deuxième : $SO^4Cu(NH^3)^2$ stable jusqu'à 215°.

Conclusions. — Nous voyons que la méthode de Guichard, utilisée sans précaution particulière en ce qui concerne la pression d'ammoniac ou l'humidité de l'air ambiant, conduit à l'obtention de paliers correspondant à diverses ammines.

La comparaison des diagrammes V et VI montre que les complexes cupriques sont thermiquement plus stables que les composés cadmiques correspondants. Ce fait est en parfait accord avec ce que l'on sait de la stabilité de ces combinaisons en solution aqueuse. Voici, en effet, les constantes de dissociation de ces deux ammines à la température ambiante :

Ammines	K
$Cu(NH^3)^4$	5.10^{-10}
$Cd(NH^3)^4$	10^{-7}

On constate en outre, que le départ de l'eau s'effectue plus rapidement que celui de l'ammoniac. Ce fait est général dans la chimie des complexes, l'eau possède une mobilité plus grande que celle de l'ammoniac.

Résumé et conclusions générales.

Notre travail peut être résumé de la manière suivante :

1° Nous avons montré, par utilisation de la méthode spectrophotométrique, que les complexes cupriazotés ont une composition qui correspond à quatre molécules de base pour un atome de cuivre. — La base renfermant le groupement — NH^2 ou le groupement —N=—. Ces conclusions sont surtout importantes pour la nicotine, car elles montrent que seul l'azote du noyau pyridique réagit, l'azote du noyau pentagonal étant inactif vis-à-vis du sel cuivrique. Les constantes d'équilibre qui mesurent les stabilités de ces complexes sont :

Bases	K
CH^3NH^2	$1,6.10^{-8}$
C^5H^5N	$3,1.10^{-4}$
$C^5H^4N.C^5H^{10}N$	$2,2.10^{-2}$

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par P. Job pour l'ammoniac et l'éthylène-diamine montre que les bases azotées s'unissent aux sels cuivriques pour donner des complexes, dont la stabilité diminue quand la substitution et le poids moléculaire de la base deviennent de plus en plus grands.

Pour la série hétérocyclique, la présence d'un noyau pyridique

(22) Le cuivre était dosé à l'état de CuO.

dans une molécule est une condition nécessaire pour que, par action sur un sel cuivrique, elle donne un complexe du genre de celui de Schweitzer. Cette condition n'est pas suffisante ; nous avons montré, en effet, que la quinoléine, quoique possédant un noyau pyridique, ne réagit pas sur les sels cuivriques à la façon des autres bases. Elle conduit vraisemblablement au complexe solide ayant pour formule brute :

$$2(NO^3)^2Cu, 3C^9H^7N$$

Nous avons signalé en outre l'évolution du complexe cupritétraallylamminique dans le temps, qui, sans secours étranger, conduit d'une part à un composé solide qui semble correspondre à la formule : $CuO, 4H^2O$, d'autre part à une matière fluorescente qui provient d'une condensation de l'allylamine, grâce à la présence d'une double liaison.

2° Dans l'étude de l'ion cadmiammonique en solution aqueuse, la méthode des coefficients de partage permet de mettre en évidence un complexe renfermant 4 molécules d'ammoniac pour 1 atome de métal. La méthode des solubilités, que nous avons modifiée par utilisation de l'oxalate de cadmium, conduit rapidement, grâce à l'emploi de la volumétrie, à la constante de dissociation de l'ion cadmiammonique. Nous avons trouvé : $K_{20°} = 1,1.10^{-7}$. Cette valeur concorde sensiblement avec celle donnée par la littérature.

3° A l'état solide, le complexe cadmiammonique renferme encore quatre molécules d'ammoniac et correspond à : $CdSO^4(NH^3)^4(H^2O)^2$, sa stabilité est très faible.

L'étude comparée de la décomposition en températures croissantes de ce complexe et de celui qui dérive du cuivre a montré :

a) Que les complexes cupriques sont thermiquement plus stables que les composés cadmiques correspondants. Ce fait est en complet accord avec ce que l'on sait de la stabilité de ces complexes en solution aqueuse.

b) Que le départ de l'eau s'effectue plus rapidement que celui de l'ammoniac. Ce phénomène est général dans la chimie des complexes, l'eau possède une mobilité plus grande que celle de l'ammoniac.

(Faculté des Sciences de Lyon. Laboratoire de Chimie Générale.)

N° 11. — Sur l'analyse des carbonates et hydrocarbonates de magnésium; par Mme L. WALTER-LÉVY.

(28.11.1932.)

La plupart des carbonates hydratés se décomposent à température élevée en oxyde, gaz carbonique et eau. Il suffit de recueillir et de doser les produits de la calcination de ces composés pour effectuer leur analyse complète. Cette méthode d'analyse par voie sèche des carbonates est indiquée dans divers traités de chimie analy-

tique (1). Nous l'avons appliquée à l'analyse des carbonates et hydrocarbonates de magnésium (2) et nous avons déterminé la précision dont elle est susceptible.

Les manipulations ont été conduites de la manière suivante :

La matière à analyser, préalablement pesée, a été portée par chauffage électrique, à la température de 750-800° dans un tube de quartz et maintenue 2 heures à cette température. Le gaz carbonique et l'eau ont été entraînés et dosés suivant le mode opératoire en usage dans les combustions organiques. La teneur en magnésie a été déterminée par pesée du résidu fixe de la calcination (3).

La méthode présente l'inconvénient de nécessiter un montage initial soigné et un ensemble de manipulations d'assez longue durée, mais qui toutefois ne nécessitent que peu de surveillance. Au montage des tubes absorbants près, les manipulations relatives à une analyse ne comportent que les pesées initiales et finales. A l'aide de 2 batteries de tubes absorbants on peut effectuer 2 analyses par jour.

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus au cours de divers essais effectués sur un même échantillon de carbonate neutre trihydraté de magnésium $CO^3Mg.3H^2O$, obtenu par évaporation à 30° d'une solution de bicarbonate de magnésium et dessiccation à la même température.

N° d'ordre de l'essai	Poids de la prise d'essai initiale en g.	Composition centésimale				MgO dosé par le pyrophosphate de Mg	Rapport moléc.	
		H^2O	CO^2	MgO	Total		$\frac{H^2O}{MgO}$	$\frac{CO^2}{MgO}$
1	3,5057	38,91	31,97	29,24	100,12	29,28	2,978	1,002
2	3,5707	38,90	31,94	29,22	100,06	29,28	2,978	1,002
3	4,0141	38,94	31,83	29,24	100,00	29,25	2,982	0,998
4	3,3238	38,96	31,87	29,21	100,04	29,17	2,985	1,000
5	3,1551	39,02	31,93	29,21	100,16	29,18	2,989	1,002
6	3,4482	38,86	31,90	29,22	99,98	29,20	2,970	1,001
7	3,2129	39,00	31,92	29,21	100,16	29,22	2,984	1,001
Valeurs moyennes....		38,94	31,91	29,22		29,22	2,982	1,001
Erreurs absolues.....		0,08	0,09	0,02		0,06	0,007	0,003
Erreurs relatives.....		< 2 0/00	< 3 0/00	< 1 0/00		< 2 0/00	< 3 0/00	≤ 3 0/00
Valeur théorique calculée d'après la formule $CO^3Mg.3H^2O$..		39,06	31,80	29,14	100,00	29,14	3,000	1,000

Les valeurs théoriques calculées d'après la formule $CO^3Mg.3H^2O$ et les valeurs moyennes relatives aux essais, données dans le tableau ci-dessus, ne concordent pas exactement; leurs divergences proviennent d'une légère déshydratation de l'échantillon soumis aux essais.

(1) Voir en particulier Fresenius *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6e éd. p. 373, Treadwell, *Analyse quantitative*, 5e éd., p. 354.

(2) De nombreux chercheurs ont dosé par calcination l'un des composants MgO, CO^2, H^2O. Friedel (*Bull. Soc. Min.*, 1891, t. 84, p. 61) et Davis, (*J. Soc. chem. Ind.*, 1906, t. 25, p. 788,) ont employé un tube à combustion à la sortie duquel ils recueillaient et pesaient l'eau et le gaz carbonique; Friedel achevait la décomposition du résidu par une deuxième calcination et Davis dosait séparément la magnésie par calcination au moufle.

(3) La nacelle contenant les substances solides initiales et finales doit être manipulée dans un pèse-filtre.

L'exactitude de la méthode se trouve vérifiée par le fait que ne dosant rien par différence, le total des pourcentages des divers composants est égal à $100 \pm 0,2$. Cette vérification n'a toutefois de sens que si la décomposition du carbonate est complète; nous nous sommes assurés qu'il en était bien ainsi en dosant la magnésie du résidu fixe par transformation en pyrophosphate de magnésium. La moyenne des valeurs ainsi trouvées (7e colonne du tableau) concorde exactement avec celle des valeurs trouvées directement par pesée du résidu (5e colonne du tableau).

La précision de la méthode est satisfaisante : la magnésie est déterminée à moins de 1 p. 1000 près ; les erreurs relatives commises sur les teneurs en eau et gaz carbonique sont de l'ordre de celles trouvées dans les combustions organiques, soit de 3 p. 1000; les rapports $CO^2 : MgO$ et $H^2O : MgO$ se trouvent également déterminés à 3 p. 1000 près.

La méthode a été appliquée à l'analyse (4) de giobertite et d'hydromagnésite artificielles. Le tableau ci-dessous groupe quelques-uns des résultats obtenus.

Nature de la substance à analyser	Poids de la prise d'essai initiale en g.	Composition centésimale				MgO dosé par le pyrophosphate de Mg	Rapport mol.	
		H^2O	CO^2	MgO	Total		$\frac{H^2O}{MgO}$	$\frac{CO^2}{MgO}$
CO^3Mg théorique....		0,00	52,18	47,82	100,00	47,82	0,000	1,000
CO^3Mg artificiel	3,160	1,39	51,45	47,37	100,21	47,43	0,066	0,095
$5MgO\,4CO^2\,5H^2O$ théorique............		19,26	37,63	43,11	100,00	43,11	1,00	0,800
Préparation n° 1....	2,468	19,74	37,62	42,87	100,23	42,84	1,03	0,806
— 2....	3,027	10,23	38,16	42,85	100,24	42,81	1,01	0,815
— 3....	3,103	19,67	37,94	42,73	100,34	42,64	1,03	0,813

L'examen de ce tableau montre que la méthode convient aussi bien à l'analyse du carbonate neutre anhydre et des carbonates basiques qu'à celui du carbonate neutre trihydraté (5).

N° 12. — Sur le tétraiodure de germanium et son action sur l'urotropine et la caféine; par T. KARANTASSIS et L. CAPATOS.

(19.1.1932.)

D'après Winkler (1) le tétraiodure de germanium est très hygroscopique; exposé à l'air, il donne un liquide coloré en brun par de l'iode qui, par évaporation de l'eau, abandonne un résidu d'oxyde de germanium.

Dennis et Hance (2), au contraire, trouvèrent que le tétraiodure de germanium est stable à l'air.

Une de nos préparations de tétraiodure de germanium ayant été

(4) Ces composés ont été obtenus au cours d'une étude sur la décomposition en tubes scellés du carbonate neutre trihydraté de magnésium. Mme Walter-Lévy, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 1818.

(5) Nous rappelons, ce qui est déjà signalé par Treadwell, *loc. cit.*, que la méthode peut être appliquée à l'examen de sels contenant des impuretés fixes ou de certains carbonates doubles, mais qu'elle ne saurait convenir dans le cas de sels contenant des carbonates de baryum ou de métaux alcalins.

exposée pendant plus d'un mois à l'air, il en résulta une pâte fortement brune. Cette pâte traitée par l'eau et filtrée donna une solution rouge brun et un résidu blanc qui, évaporé dans le vide et sur la potasse, donna des cristaux d'iodure germaneux.

Le résidu était formé probablement d'un mélange d'oxyde de germanium et d'hydroxyde de germanium.

Tétraiodure de germanium et caféine. — On mélange les solutions chloroformiques de tétraiodure de germanium et de caféine et on obtient un précipité cristallin qui, lavé au chloroforme et séché, donne une poudre microcristalline légèrement verdâtre. Ce produit exposé à l'air se décompose lentement en libérant de l'iode et en donnant une poudre jaune entourée d'efflorescences blanches. L'analyse conduit à la formule :

$$I^4Ge, 4C^8H^{10}N^4O^2.$$

Analyse. — Trouvé : I 0/0, 36,3; Ge 0/0, 5,7. — Calculé : I 0/0, 37,4; Ge 0/0, 5,4.

Tétraiodure de germanium et urotropine. — On ajoute à une solution chloroformique d'urotropine une solution de tétraiodure de germanium dans le même solvant; il se forme immédiatement un précipité cristallin qui, au microscope, apparaît constitué par un faisceau d'aiguilles disposées en étoile. Le produit est filtré, puis séché à l'air. On obtient une poudre cristallline blanche très légèrement jaune. Ce produit correspond d'après l'analyse à la formule : $I^4Ge, 4C^6H^{12}N^4$.

Analyse. — Trouvé : Ge 0/0, 6,2. — Calculé : Ge 0/0, 6,3.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Salonique.)

(1) WINKLER, d'après Weiser. *J. physic. Chemistry*, t. **20**, p. 532.
(2) DENNIS et HANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. **44**, p. 2854-2860.

TROISIÈME RAPPORT
DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Le présent rapport du Comité concerne la période de douze mois allant du 1er octobre 1931 au 30 septembre 1932 (*). Deux changements sont effectués dans la Table des poids atomiques : le poids atomique de l'iode passe de 126,932 à 126,92 et celui du lanthane de 138,90 à 138,92.

MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

Carbone. — Moles et Salazar (*Anales Soc. Esp. Fis. Quim.*, t. 30, p. 182 ; 1932) ont déterminé la densité normale de l'oxyde de carbone préparé par 4 méthodes :

1° Action de l'anhydride phosphorique sur le formiate de sodium ;

2° Déshydratation de l'acide formique par l'anhydride phosphorique ;

3° Déshydratation de l'acide formique au moyen de l'acide sulfurique concentré ;

4° Action de l'acide sulfurique concentré sur le ferrocyanure de potassium.

Dans chaque cas le gaz était soumis à une purification chimique, puis à la distillation fractionnée.

Densité de l'oxyde de carbone

Séries préliminaires

Méthode	Ballon N-2 608,87 cm³	Ballon G 987,52 cm³	Moyenne
1......	1,25058	1,25006	1,25032
2......	1,25076	1,24984	1,25030
	1,25013	1,24986	1,24999
	1,25130	1,25018	1,25074
	1,25105	1,25024	1,25064
	1,25073	1,25027	1,25050
	1,25124	1,25081	1,25102
	1,25005	1,25000	1,25002
	1,25019	1,24945	1,24982
Moyenne....	1,25073	1,25011	1,25042

(*) Les auteurs de publications concernant les poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirés à part à chacun des cinq membres du Comité : Professeur G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. ; Mme Curie, professeur à la Sorbonne, Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve), Professeur Hönigschmid, Sofienstrasse 9, Munich (Allemagne) ; P. Lebeau, Professeur à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (VIe) ; Professeur R. J. Meyer, 11-12 Landshuterstrasse, Berlin, W. 30 (Allemagne).

Séries finales

Méthode	Ballon N 992,04 cm³	Ballon G 987,52 cm³	Moyenne
2........	1,24953	1,24980	1,24966
	1,25000	1,25053	1,25026
	1,24941	1,24992	1,24966
	1,24953	1,25046	1,24999
Moyenne..	1,24962	1,25018	1,24989
3........	1,24920	1,24959	1,24939
	1,24972	1,25039	1,25005
	1,25179	1,25067	1,25123
	1,25003	1,25109	1,25056
	1,25061	1,24997	1,25029
	1,24930	1,25019	1,24974
	1,25029	1,24973	1,25001
Moyenne..	1,25013	1,25023	1,25018
4........	1,24966	1,25056	1,25011
	1,24968	1,25105	1,25036
Moyenne..	1,24967	1,25081	1,25023
Moyenne de l'ensemble..	1,24990	1,25030	1,25010

Ce résultat est en complet accord avec celui préalablement obtenu par Pire et Moles. Avec les valeurs respectives de 22,414 et 1,0050 pour R et 1 + λ, le calcul fournit pour le poids atomique du carbone : 12,006. Etant donné le faible coefficient d'écart à la loi de Boyle-Mariotte, l'oxyde de carbone est aussi utilisable que les gaz permanents pour des déterminations précises de poids moléculaires, de telle sorte que ce résultat peut être considéré comme une nouvelle preuve s'ajoutant à celles récemment accumulées que le poids atomique du carbone est quelque peu supérieur à 12,00.

Azote. — BATUECAS (*J. chim. phys.*, t. **28**, p. 572 ; 1931 ; ***Anales Soc. Espan. Fis. Quim.***, t. **29**, p. 538 ; 1931) **a continué les recherches mentionnées dans le précédent rapport sur le protoxyde d'azote par la détermination de la densité à des pressions inférieures à une atmosphère. Le gaz était préparé :**

1° Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'azotite de sodium ;

2° Par la décomposition de l'azotate d'ammonium.

La purification chimique était complétée par l'emploi de la condensation et de la distillation fractionnée. Les valeurs données dans le tableau suivant sont rapportées à une atmosphère, sans correction pour les écarts à la loi de Boyle-Mariotte.

Densité du protoxyde d'azote

P = 506,67 mm

Méthode	Ballon G 1.007,55 cm³	Ballon N-3 772,58 cm³	Moyenne
1.........	1,9749	1,9741	1,9745
1.........	1,9750	1,9744	1,9747
1.........	1,9743	1,9746	1,9745
Moyenne....	1,9747	1,9744	1,9746
2.........	1,9744	1,9744	1,9744
2.........	1,9738	1,9745	1,9741
2.........	1,9745	1,9758	1,9751
Moyenne....	1,9742	1,9749	1,9745

P = 380 mm

Méthode	Ballon G	Ballon N 5	Moyenne
1.........	1,9723	1,9721	1,9722
1.........		1,9719	1,9719
1.........		1,9706	1,9706
1.........	1,9724	1,9724	1,9724
Moyenne....	1,9724	1,9718	1,9718
2.........	1,9718	1,9719	1,9718
2.........	1,9726	1,9730	1,9728
2.........	1,9722	1,9730	1,9726
Moyenne...	1,9722	1,9726	1,9724

P = 253,33 mm

Méthode	Ballon G	Ballon N 5	Moyenne
1.........	1,9695	1,0701	1,9698
1.........	1,9685	1,9700	1,9692
1.........		1,9677	1,9677
1.........	1,9691	1,9691	1,9691
Moyenne....	1,9690	1,9692	1,9690
2.........	1,9701	1,9698	1,9700
2.........	1,9691	1,9701	1,9696
2.........		1,9700	1,9700
Moyenne....	1,9696	1,9700	1,9699

La densité limite est calculée en supposant l'existence d'une relation linéaire entre la pression et la densité rapportée à une atmosphère.

Pression (en atmosphères)	Densité	Densité limite	$1 + \lambda$
1	1,9804		
2/3	1,9746	1,9630	1,0086
1/2	1,9722	1,9640	1,00835
1/4	1,9694	1,9631	1,00840
	Moyenne..	1,9636	1,00854

Le calcul de $1 + \lambda$ par extrapolation linéaire des valeurs de PV trouvé à partir de l'expression $L_1/L_p \dfrac{P_1}{P}$ donna les résultats suivants :

Pression	PV	$1 + \lambda$
1	1,00000	
2/3	1,00294	1,00882
1/2	1,00416	1,00832
1/3	1,00550	1,00830
	Moyenne..	1,00851

Avec les valeurs respectives 1,9804, 22,414 et 1,0085 pour la densité à une atmosphère, R et $1 + \lambda$, on trouve un poids moléculaire de 44,014 pour le protoxyde d'azote et un poids atomique de 14,007 pour l'azote.

Dans un article principalement consacré à la critique du rapport de ce Comité pour 1931, Moles (*Anal. Soc. Espan. Fis. Quim.*, t. **30**, p. 460 ; 1932) applique des corrections aux résultats précédents : 1° Pour la diminution du volume des ballons lorsqu'ils sont remplis à basse pression ; 2° pour l'adsorption du gaz sur les parois du verre, en se basant pour cette dernière sur un travail non encore publié de Crespi. Les nombres corrigés sont les suivants :

Pression	Densité	Densité limite	$1 + \lambda$	N_2O
1	1,98034			
2/3	1,97459	1,96309	1,00880	44.001
1/2	1,97223	1.96412	1,00829	44.023
1/3	1,96946	1,96402	1,00833	44,022
	Moyenne..	1.96364	1,00845	44,016

d'où N = 14,0078.

Fluor. — Moles (*J. chim. phys.*, t. **29**, p. 53; 1932; *Nature*, t. **128**, p. 966; 1931), dans une étude critique des déterminations antérieures du poids atomique du fluor, arrive à la conclusion finale que le poids atomique de cet élément est très proche du nombre 19,000. D'après lui, la valeur plus élevée trouvée récemment par Patterson, Whytlaw-Gray et Cawood, à partir de la densité du fluorure de méthyle, est due à la présence de méthane, contenu comme impureté dans le fluorure de méthyle employé par ces derniers. Patterson, Whytlaw-Gray et Cawood (*Nature*, t. **129**, p. 245; 1932; *J. chem. Soc.*, p. 2180; 1932) ont préparé le fluorure de méthyle par la méthode de Collie (pyrolyse du fluorure de tétraméthylammonium) et par celle de Moles et Batuecas (action du méthylsulfate de potassium sur le fluorure de potassium). Ils ont trouvé que les deux échantillons possédaient des constantes critiques identiques dans la limite des erreurs d'expérience. Une détermination directe de la compressibilité du fluorure de méthyle donna les valeurs de 1,0114 à 0° et 1,0087 à 21°. Cette dernière valeur est pratiquement identique à celle calculée à partir de leurs expériences avec la microbalance à déplacement, mais la première est beaucoup plus basse que celle trouvée par Moles et Batuecas, par la mesure des densités gazeuses, à savoir 1,018. Batuecas (*J. chim. phys.*, t. **29**, p. 269; 1932) discute les calculs de Patterson, Whytlaw-Gray et Cawood concernant les déterminations de densité faites par ces auteurs au moyen de la microbalance, et signale que, comme le fluorure de méthyle employé par Moles et lui-même possédait une tension de vapeur obéissant à la loi $\log P = -\frac{A}{T} + B$, il devait être considéré comme pratiquement exempt d'impureté.

Le Comité pense que l'ensemble des résultats est, pour le fluor, en faveur de la valeur la plus basse, et ne voit pas actuellement de raisons autorisant le changement du poids atomique donné pour cet élément dans la Table de 1932.

Krypton et xénon. — Allen et Moore (*J. Am. chem. Soc.*, t. **53**, p. 2512; 1931) ont préparé, par distillation fractionnée, du krypton et du xénon à partir de résidus d'air liquide. La densité moyenne des fractions de krypton les plus pures, mesurée dans un ballon de 22 cm³ de capacité, était de 3,733 et celle du xénon le plus pur de 5,887. Utilisant les valeurs calculées, en 1910, par Watson pour la compressibilité de ces gaz, ils trouvent des poids atomiques de 83,6 pour le krypton et de 131,4 pour le xénon, avec une incertitude de 0,1 dans chaque cas. Ces résultats, qui concordent avec ceux obtenus récemment par Aston, Watson, Whyt-

law-Gray, Patterson et Cawood (voir le Rapport de 1931), échappèrent à l'attention du Comité lors de la préparation du précédent rapport.

Wild (*Phil. Mag.*, [7], t. **12**, p. 41 ; 1931) a comparé les valeurs de $1 + \lambda$ trouvées par différents chercheurs : 1° par extrapolation : *a*) des mesures de PV à pression élevée ; *b*) des mesures de PV à faible pression et 2° par détermination de densité des gaz. Pour les mesures aux hautes pressions, il employait l'expression $PV = A + BP + CP^2 + DP^4$. Dans le cas des basses pressions et des déterminations de densité, la relation entre PV et P était supposée linéaire.

Observateurs	H^2	N^2	O^2	He	Ne	A
			Haute pression			
Onnes	0,99942	1,00041	1,00096	0,99949	0,99959	.
Holborn et Otto	0,99938	1,00046	1,00098	0,99947	0,99952	1,00098
Verschoyle	0,99937	1,00049				
Moyenne	0,99939	1,00045	1,00097	0,99948	0,99956	1,00098
			Basse pression			
Chappuis	0,99942	1,00043				
Gray et Burt			1,00097			
Lab. de Genève	0,99935	1,00043	1,00086			
Heuse et Otto	0,99942	1,00048	1,00097	0,99948	0,99953	1,00094
Moyenne	0,99940	1,00045	1,00093	0,99948	0,99953	1,00094
			Densité			
Baxter et Starkweather		1,00040	1,00093		0,99944	1,00107
Moyenne finale	0,99939	1,00044	1,00094	0,99948	0,99951	1,00099

MÉTHODES CHIMIQUES.

Johnson (*J. phys. Chemistry*, t. **35**, p. 540, 830, 2237, 2581 ; 1931 ; t. **36**, p. 1942 ; 1932) soutient que la méthode d'égalité d'opalescence utilisée pour le titrage des composés halogénés par l'argent manque de sensibilité et donne des résultats erronés, l'halogénure d'argent étant probablement contaminé par des produits d'adsorption. Il propose un nouveau procédé de détermination néphélométrique du point final par comparaison de la solution essayée avec des solutions étalonnées contenant des quantités connues d'argent et d'halogénure.

Potassium. — Heller et Wagner (*Z. anorg. Chem.*, t. **206**, p. 152 ; 1932) ne sont pas parvenus à déceler, par analyse de chlorures de potassium d'origines végétales, une concentration de l'isotope plus élevé du potassium. Ceci confirme leurs précédents résultats (*Ibid.*, t. **200**, p. 105 ; 1931).

Lanthane. — BAXTER et BEHRENS (*J. Am. chem. Soc*, t. **54**, p. 591 ; 1932) ont déterminé le poids atomique du lanthane par analyse du bromure de lanthane. L'azotate double de lanthane et d'ammonium, qui avait déjà été amené à un état de grande pureté lors de précédentes recherches, était soumis à 30 séries de cristallisations fractionnées. Après conversion en bromure, on déshydratait soigneusement ce dernier dans un courant d'azote sec et de gaz bromhydrique en prenant soin d'éviter la fusion de l'hydrate ; le sel était finalement fondu dans une atmosphère d'acide bromhydrique pur. Après pesée, le sel était dissous et comparé à l'argent par la méthode habituelle et finalement le bromure d'argent était rassemblé et pesé. Le tableau suivant donne les poids corrigés pour le vide. Les fractions de lanthane sont numérotées par ordre de solubilité croissante de l'azotate double. Le n° 371 représente la fraction de tête de la dernière série de cristallisations.

Poids atomique du lanthane.

Fraction	Poids de Br^3La	Poids de Ag	Rapport $\frac{Br^3La}{3\,Ag}$	Poids atomique de La	Poids de BrAg	Rapport $\frac{Br^3La}{3\,BrAg}$	Poids atomique de La
376	4,01090	3,42801	1,170037	138,923	5,96743	0,672132	138,923
379	5,19186	4,43727	1,170057	138,929	7,72475	0.672107	138,909
372	6,57727	5,62133	1,170056	138,929	9,78548	0,672146	138,931
371	6,38414	5,45612	1,170088	138,939	9,49843	0,672126	138,920
372	6,91830	5,91287	1,170061	138,931	10,29285	0,672140	138,931
371	6,19359	5,29339	1,170041	138,924			
		Moyenne..	1,170057	138,929		0.672131	138,923

La valeur moyenne donnée par les deux méthodes, 138,926, est légèrement plus élevée que la valeur, 138,916, trouvée précédemment par Baxter. Tani et Chapin, corrigée en tenant compte d'une nouvelle détermination de la densité du chlorure de lanthane. La moyenne 138,92, probablement plus proche de la vérité que celle récemment donnée dans la Table internationale, est adoptée par la Commission.

Thallium. — BRISCOE, KIKUCHI et PEEL (*Proc. Roy. Soc.*, **A.** t. **133**, p. 440; 1931) ont déterminé à nouveau le poids atomique du thallium par comparaison du chlorure avec l'argent. Les procédés de purification consistèrent en cristallisations répétées de sulfate et de chlorure thalleux préparés à partir d'un thallium d'origine anglaise non précisée et d'un thallium provenant de pyrites de Westphalie. La particularité nouvelle de cette recherche consiste dans la méthode de titrage du chlorure par l'argent. L'argent était ajouté dans chaque cas en léger excès (2 à 3 milligrammes) à la solution de chlorure thalleux ; après repos, la solution surnageante (6 à 7 litres) était décantée, puis évaporée jusqu'à un faible volume et la teneur en argent estimée par titrage avec du thiocyanate $n/1000$ pour éviter les incertitudes que les auteurs attribuaient à la méthode néphélométrique.

Les poids ramenés au vide sont donnés dans le tableau suivant :

Poids atomique du Thallinm

	Poids de Cl Tl	Poids de Ag	Cl Tl / Ag	Poids atom. de Tl
Anglais (série préliminaire).	2,41969	1,08861	2,22273	204,33
	4,97940	2,24057	2,22234	204,29
	4,90541	2,20686	2,22280	204,34
	4,90351	2,20608	2,22272	204,33
	4,90391	2,20615	2,22283	204,34
	6,27962	2,82533	2,22261	204,32
		Moyenne...........		204,33
Allemand.	5,05837	2,27551	2,22293	204,35
	5,25891	2,36607	2,22264	204,32
	9,53621	4,29087	2,22206	204,35
	10,01785	4,50788	2,22271	204,33
	7,25159	3,26254	2,22268	204,33
		Moyenne...........		204,34
Anglais A.	10,04965	4,52210	2,22234	204,29
	11,55090	5,19723	2,22251	204,31
	10,60756	4,77211	2,22282	204,34
	9,91726	4,46146	2,22288	204,35
	9,33722	4,20023	2,22300	204,36
	11,88134	5,34523	2,22283	204,34
		Moyenne...........		204,33
Anglais B.	9,49327	4,27091	2,22277	204,34
	9,91925	4,46205	2,22302	204,36
	10,43230	4,69329	2,22281	204,34
	10,06308	4,52608	2,22305	204,36
	9,07037	4,08074	2,22272	204,33
				204,35
		Moyenne...........		204,34

Il y a des réserves à faire quant au procédé analytique adopté par les auteurs. Le liquide surnageant et les eaux de lavage ont pu dissoudre un certain nombre de milligrammes de chlorure d'argent, en raison du fait que l'excès d'argent utilisé était très faible. Dans ces conditions, il est difficile de se rendre compte de l'influence de ce chlorure d'argent sur la valeur des déterminations. On ne peut croire que le titrage de l'excès d'argent n'ait pas été sérieusement affecté de ce fait, étant donné la perturbation bien connue que la présence du chlorure d'argent apporte aux titrages d'argent au moyen du thiocyanate. Il est difficile de comprendre pourquoi, dans chaque expérience, on a trouvé un si faible excès d'argent. Ce fait devrait avoir pour conséquence d'augmenter plutôt que de diminuer le poids atomique du thallium. Or. le poids atomique trouvé est plus faible que celui déterminé récemment par Hönigschmid et Striebel, soit 204,39 (*Z. anorg. Chem.*, t. **194**, p. 293 ; 1930).

Une expérience dans laquelle on utilisa la méthode néphélométrique donna un poids atomique plus élevé : 204,43.

Le rapport du thallium à l'azotate thalleux fut également déterminé. Des boutons de thallium électrolytique fondu ont été polis avec une peau de chamois, puis fondus dans l'hydrogène, et enfermés dans de l'azote pour la pesée. La dissolution dans l'acide azotique, suivie par des évaporations répétées avec de l'acide oxalique, et fusion du résidu, ne donnèrent pas un produit de poids constant, de telle sorte que les auteurs considèrent cette méthode, due à Crookes, comme peu sûre.

Les résultats de deux expériences sont donnés ci-dessous :

Tl	NO^3Tl	Pds At. de Tl
12,08412	15,74910	204,42
12,33736	16,07846	204,46

Les résultats de ces deux méthodes sont de valeur douteuse.

Sélénium et tellure. — Hönigschmid (*Naturwiss*, t. **20**, p. 659; 1932) publie, dans une communication préliminaire, ses nouveaux résultats sur les poids atomiques du sélénium et du tellure.

Une synthèse quantitative du séléniure d'argent $SeAg^2$, obtenu par chauffage d'argent pur dans des vapeurs de sélénium et amené à poids constant dans le vide, a donné comme moyenne de 11 déterminations Se = 78,962 ± 0,002, valeur qui concorde parfaitement avec celle calculée par Aston à partir des spectres de masse.

Comme la synthèse analogue du tellurure d'argent offrait des difficultés par suite de la faible stabilité de cette combinaison à la chaleur, Hönigschmid effectua l'analyse du tétrabromure de tellure et obtint comme moyenne Te = 127,587 ± 0,019. En fait, cette valeur s'accorde mal avec celle calculée par Aston (128,03; voir le rapport de l'année dernière), mais très bien avec la valeur 127,58, calculée récemment par Bainbridge en tenant compte des nouveaux isotopes décrits par lui (voir le présent rapport, page 127).

A ce sujet, Hönigschmid indique qu'Aston lui-même approuve le résultat de Bainbridge et considère que le spectre de masse qu'il a étudié est incomplet.

Iode. — Hönigschmid et Striebel (*Z. anorg. chem.*, t. **208**, p. 53; 1932) ont poursuivi leurs expériences sur la transformation de l'iodure d'argent en chlorure d'argent, en partant d'iodure d'argent précipité, au lieu du produit utilisé précédemment, qui était obtenu par synthèse directe à partir des éléments.

L'iode a été distillé trois fois de solutions d'iodures préparées avec des échantillons identiques d'iode, et sublimé dans un courant d'oxygène sur du platine chauffé au rouge. L'acide iodhydrique a été préparé par synthèse directe avec de l'hydrogène, puis distillé après dissolution dans l'eau.

L'échantillon A d'iodure d'argent a été précipité par addition d'un excès de solution d'acide iodhydrique (0,04 *n*) dans une solution acide (0,04 *n*) d'argent le plus pur.

L'échantillon B a été précipité en solution ammoniacale, puis additionné d'un excès d'acide azotique.

L'échantillon C a été préparé par addition d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent 0,03 *n* dans un excès de solution ammoniacale d'iodure d'ammonium 0,03 *n*.

L'échantillon D résultait de l'addition d'un excès de solution d'azotate d'argent 0,16 *n* dans une liqueur d'acide iodhydrique 0,16 *n*.

Après lavage et séchage, l'iodure d'argent, contenu dans un tube de quartz taré, a été fondu dans un courant d'air chargé d'iode libre, puis dans de l'air pur, et pesé. L'iodure d'argent a été ensuite

transformé en chlorure d'argent par chauffage dans un courant de chlore à des températures croissant graduellement jusqu'à la fusion. On s'est assuré que l'iodure ne retenait pas d'iode, et que la transformation était complète. Les poids dans le vide sont les suivants :

Poids atomique de l'iode

Echantillon	Poids de I Ag	Poids de Cl Ag	Rap. I Ag : Cl Ag	Poids atom. I
A	14,41889	8,80228	1,638085	126,918
A	10,61180	6,47828	1,638058	126,914
A	13,61047	8,30885	1,638070	126,916
B	17,91554	10,93678	1,638100	126,920
A	14,11519	8,61692	1,638078	126,917
A	14,03900	8,57050	1,638061	126,915
A	13,39032	8,17448	1,638064	126,915
B	11,47497	7,00511	1,638085	126,918
B	13,49506	8,23839	1,638070	126,916
B	14,36421	8,76879	1,638106	126,921
C	10,72744	6,54870	1,638080	126,917
C	8,42456	5,14298	1,638069	126,910
D	14,91865	9,10741	1,638078	126,917
D	12,57197	7,67526	1,638080	126,918
D	8,28540	5,05800	1,638067	126,916
C	13,95958	8,52190	1,638083	126,918
C	9,21692	5,62671	1,638066	126,916
		Moyenne..	1,638076	126,917

En raison de la concordance de ce résultat et de celui trouvé antérieurement par Hönigschmid et Striebel (voir le Rapport de 1931), le poids atomique de l'iode est modifié dans la Table.

La Commission a décidé d'adopter le nombre 126,92, très voisin de celui proposé par Hönigschmid et Striebel.

POIDS ATOMIQUES A PARTIR DES DONNÉES ISOTOPIQUES (*)

La question du facteur de conversion de l'échelle physique à l'échelle chimique ne semble pas être encore tout à fait résolue. Birge et Menzel (*Phys. Rev.*, t. **37**, p. 1669 ; 1931) préfèrent la valeur 1,00022 de Mecke et Childs à celle de Babcock et Naudé 1,00012.

Aston (*Nature*, t. **130**, p. 21 ; 1932) a réussi à photographier les raies de $O_{16}O_{17}$ et de $O_{16}O_{18}$ avec une intensité suffisante pour les comparer avec O^2_{16}. D'après les intensités relatives de ces raies, O_{16} est 536 fois plus abondant que O_{18}, lequel est lui-même en quantités 4,2 fois plus grandes que O_{17}, en bon accord avec les résultats de Mecke et Childs, à savoir $O_{16} : O_{18} : O_{17} = 630 : 1 : 0,2$.

Comme on admet que la précision du spectrographe de masse n'est pas supérieure à 1/10.000 et que l'incertitude sur le facteur de conversion est apparemment assez grande, et étant donné de plus que la mesure du rapport isotopique a des incertitudes qui lui sont inhérentes, le degré de précision de la détermination des

(*) Un rapport complet sur cette question a été fait par Hahn pour la Société chimique allemande (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. 65 A, p. 1) en ce qui concerne l'année 1931.

poids atomiques à partir des données du spectrographe de masse semble être encore inférieure à celle des meilleures méthodes chimiques, bien que la concordance frappante des deux méthodes dans la plupart des cas soit rassurante.

Des résultats récents obtenus par Aston (*Proc. Roy. Soc.*, **A**, t. **134**, p. 571 ; 1932; *Nature*, t. **128**, p. 221; 1931 ; t. **128**, p. 725; 1931; t. **129**, p. 649; 1932) **avec le spectrographe de masse sont donnés dans la Table suivante. Le facteur utilisé pour la conversion de la base physique à la base chimique est 1,000125.**

	Poids isotopiques et pourcentages								Coefficients de condensation ("Packing fraction")	Poids atomiques
Lithium	6	7							* $\{ 20 \times 10^{-4}$	6,928
	8,3	91.7							$\{ 17 \times 10^{-4}$	
Scandium	45								-7×10^{-4}	44,96
	100								présumé	
Rubidium	85	87							$-8,2 \times 10^{-4}$	85,43
	75	25							présumé	
Strontium	86	87	88						-8×10^{-4}	87,64
	10	6,6	83,3						présumé	
Caesium	133								-5×10^{-4}	132,91
	100									
Baryum	135	136	137	138					$-6,1 \times 10^{-4}$	137,43
	5,9	8,9	11,1	74,2						
Thallium	203	205							1.8×10^{-4}	204,41
	70,6	29,4								
Plomb (ordinaire)	203	204	205	206	207	208	209	210	0 à 1 10^{-4}	207,19
	(0,04)	1,50	(0,03)	27,75	20,20	49,55	0,83	(0,08)		
Plomb (Katanga)	206	207	208						0 à 1 $\times 10^{-4}$	206,067
	93,3	6,7	0,02							
Plomb (Wilberforce, Canada)	206	207	208						0 à 1 10^{-4}	206,20
	85,9	8.3	5,8							
Plomb (thorite de Norvège)	206	207	208						0 à 1 10^{-4}	207,895
	4,6	1,3	94,1							
Uranium	238									
	100									

Hydrogène. — Urey, Brickwedde et Murphy (*Phys. Rev.*, t. **39**, p. 164; 1932) **ont décelé les lignes correspondant aux principales séries de l'isotope H_2, par examen spectroscopique des fractions les moins volatiles restant lors de l'évaporation de grandes quantités d'hydrogène liquide. L'examen du spectre de l'hydrogène ordinaire indiquait que la proportion était approximativement de 1/4.000.** Baindridge (*Phys. Rev.*, t. **41**, p. 115; 1932) **a trouvé à l'aide d'un spectrographe de masse que la masse de l'isotope H_2 est 2,01353, en supposant He = 4,00216 et H_1 = 1,00778. Le poids atomique de l'hydrogène est donc, d'après cela, légèrement plus élevé que la valeur de H_1 donnée par Aston.**

Bore. — Elliott (*Z. Physik.*, t. **67**, p. 75; 1931) **trouve par une étude du spectre de bandes du monoxyde de bore un rapport isotopique de 3,63 et un poids atomique de 10,794.**

* Les valeurs données ci-dessus pour le coefficient de condensation du lithium sont extraites d'un mémoire d'Aston publié en 1927 (*Proc. Roy. Soc.* A, t. **115**, p. 509; 1927).

Lithium, sodium, potassium, cæsium. — BAINBRIDGE (*Phys. Rev.* [2], t. **37**, p. 1706; 1931; *Journ. Franklin Inst.*, t. **212**, p. 317; 1931), utilisant un spectrographe de masse Dempster, trouve que le rapport de l'abondance des isotopes du lithium est indépendant de la température de calcination de la substance émettant les ions. Ce rapport fut déterminé dans trois expériences qui donnèrent respectivement 10,75, 11,28 et 11,51, moyenne 11,18, alors qu'Aston trouve un rapport de 11.

WIJK et van KŒVERINGE (*Proc. Roy. Soc.*, A, t. **132**, p. 98; 1931 et NAKAMURA (*Nature*, t. **128**, p. 759; 1931) trouvent, par une étude des spectres de bandes, une valeur plus faible pour le rapport isotopique de Li_6 à Li_7 et le poids atomique correspondant de 6,89.

BAINBRIDGE (*Journ. Franklin. Inst.*, t. **212**, p. 317; 1931) a trouvé que le sodium contient moins de 1/3000 de Na_{24} ou de Na_{25} et moins de 1/800 de Na_{22}, si même il en contient, tandis que le potassium contient moins de 1/1500 de K_{43}, 1/600 de K_{42} et 1/300 de K_{40}, rapporté à K_{39}.

BAINBRIDGE (*Phys. Rev.*, t. **36**, p. 1668; 1930) confirme la conclusion d'Aston que le spectre de masse du cæsium est simple. Le désaccord entre les poids atomiques déterminés par les méthodes chimiques et physiques est très supérieur à ce que laisserait supposer la précision attribuée à chacune des deux méthodes.

Zinc. — Le spectre de masse du zinc (BAINBRIDGE, *Phys. Rev.*, t. **39**, p. 847; 1932) obtenu avec un tube à décharge de forme nouvelle, qui évite la présence d'hydrures de zinc, n'a pu mettre en évidence les isotopes Zn_{65} et Zn_{69} indiqués par Aston. Le poids atomique recalculé à partir des rapports d'Aston est égal à 65,33, en supposant que le rapport de l'intensité de la raie du métal à celles de l'hydrure correspondant soit celui des lignes 64 et 65 dans le spectre d'Aston et en admettant la valeur 1,00022 pour le facteur de conversion.

Tellure. — De nouveaux isotopes du tellure (BAINBRIDGE, *Phys. Rev.*, t. **39**, p. 1021; 1932), de nombres de masse 122, 123, 124 (et 127?), ont été découverts, les nombres de masse et les proportions pour chaque isotope sont les suivants :

122	123	124	125	126	127	128	130
2,9	1,6	4,5	6	19,0	?	32,8	33,1

Avec le coefficient de condensation d'Aston (« packing fraction ») égal à -5.10^{-4} et un facteur de conversion de 1,00022, le poids atomique calculé pour le tellure est de 127,58, valeur en bien meilleur accord avec la valeur chimique que celle d'Aston : 128,03.

(Voir : sélénium et tellure, p. 124).

G. P. BAXTER, *Président*.

Mme P. CURIE, P. LEBEAU,

O. HÖNIGSCHMID, R. J. MEYER.

POIDS ATOMIQUES 1933

	Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques		Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques
Aluminium....	Al	13	26,97	Molybdène....	Mo	42	96,0
Antimoine.....	Sb	51	121,76	Néodyme.....	Nd	60	144,2
Argent.........	Ag	47	107,880	Néon..........	Ne	10	20,18
Argon..........	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,6
Arsenic.........	As	33	74,93	Niobium (Colombium).	Nb (Cb)	41	93,3
Azote	N	7	14,008	Or	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium......	Os	76	190,8
Bismuth........	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0
Bore	B	5	10,82	Palladium....	Pd	46	106,7
Brome..........	Br	35	79,916	Phosphore....	P	15	31,0
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,2
Calcium........	Ca	20	40,08	Plomb........	Pb	82	207,2
Carbone........	C	6	12,00	Potassium ...	K	19	39,1
Celtium (hafnium).	Ct (Hf)	72	178,6	Praséodyme..	Pr	59	140,92
Cérium.........	Ce	58	140,13	Radium	Ra	88	225,97
Césium.........	Cs	55	132,81	Radon........	Rn	86	222
Chlore	Cl	17	35,457	Rhénium	Re	75	186,31
Chrome	Cr	24	52,01	Rhodium......	Rh	45	102,91
Cobalt	Co	27	58,94	Rubidium	Rb	37	85,44
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium ...	Ru	44	101,7
Dysprosium ...	Dy	66	162,46	Samarium....	Sm	62	150,43
Erbium.........	Er	68	167,64	Scandium	Sc	21	45,10
Etain...........	Sn	50	118,70	Sélénium.....	Se	34	79,2
Europium	Eu	63	152,0	Silicium	Si	14	28,06
Fer.............	Fe	26	55,84	Sodium	Na	11	22,99
Fluor...........	F	9	19,00	Soufre	S	16	32,06
Gadolinium ...	Gd	64	157,3	Strontium	Sr	38	87,63
Gallium	Ga	31	69,72	Tantale.......	Ta	73	181,4
Germanium ...	Ge	32	72,60	Tellure.......	Te	52	127,5
Glucinium (béryllium).	Gl (Be)	4	9,02	Terbium......	Tb	65	159,2
Hélium.........	He	2	4,002	Thallium.....	Tl	81	204,39
Holmium.......	Ho	67	163,5	Thorium	Th	90	232,12
Hydrogène	H	1	1,0078	Thulium......	Tm	69	169,4
Indium.........	In	49	114,8	Titane........	Ti	22	47,90
Iode............	I	53	126,92	Tungstène....	W (Tu)	74	184,0
Iridium.........	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,14
Krypton........	Kr	36	83,7	Vanadium....	V	23	50,95
Lanthane......	La	57	138,92	Xénon........	Xe	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium....	Yb	70	173,5
Lutécium......	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,92
Magnésium....	Mg	12	24,32	Zinc..........	Zn	30	65,38
Manganèse....	Mn	25	54,93	Zirconium....	Zr	40	91,22
Mercure	Hg	80	200,61				

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 13 JANVIER 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté sous la réserve suivante :

Par suite d'une erreur, le procès-verbal du vendredi 9 décembre n'a pas mentionné l'annonce faite par M. le Président de la mort des professeurs R. Mourelo et E. Bœdtker. Nous résumons ici les allocutions prononcées à cette occasion.

Le Professeur J. R. MOURELO, membre d'honneur de notre Société, Commandeur de la Légion d'Honneur, était un grand ami de la France et de la Société Chimique. Il nous a donné pendant la guerre maintes preuves de sa sympathie pour notre Pays. Ancien professeur à l'École supérieure des Arts Industriels, membre de l'Académie des Sciences de Madrid, membre fondateur et président d'honneur de la Société espagnole de Physique et de Chimie, il en a été jusqu'à sa mort l'un des sociétaires les plus enthousiastes et les plus dévoués. Sa culture générale, son amabilité et sa grande bonté en avaient fait en quelque sorte, l'un des agents de liaison les plus actifs de la science espagnole et des représentants de la Science à l'Etranger.

Le 1er juillet 1929, la Société Chimique espagnole avait fêté son 72e anniversaire, et la Société chimique de France s'y était associée en lui envoyant une adresse.

Le Professeur Mourelo avait une culture artistique et un sens de la beauté très développés; tous ceux qui ont visité avec lui les richesses artistiques de Madrid et de l'Escurial en ont conservé le souvenir. Il a poursuivi pendant plus de 30 ans des travaux sur la phosphorescence des sulfures alcalino-terreux; il en a analysé le mécanisme en modifiant les conditions de préparation, recherchant le rôle des impuretés et, au cours de ces longues recherches, il a pu mettre en évidence, à côté de la phosphorescence, des phénomènes de phototropie, c'est-à-dire de changements de forme réversibles, présentés par les sulfures alcalino-terreux.

Après avoir exprimé les condoléances de la Société Chimique aux savants espagnols et dit combien la Société Chimique de France se trouve atteinte par cette perte, M. le PRÉSIDENT assure que le souvenir de ce grand ami de la Science française sera précieusement gardé.

Le Président avait en outre lu une lettre de M. le Professeur Moles annonçant le décès de M. Mourelo.

Le Professeur E. BŒDTKER était lui aussi un grand ami de notre Pays; chaque année il y séjournait pendant ses vacances et ses

nombreux amis avaient ainsi l'occasion de le retrouver en juillet. Le Président lit la lettre adressée par lui au Recteur de l'Université d'Oslo, au nom de la Société Chimique, dès que les journaux eurent annoncé son décès. Il croit nécessaire de faire également la lecture de la lettre envoyée par E. Bœdtker lors des fêtes du centenaire de Friedel ainsi que l'allocution qui y était jointe. Bœdtker évoquait avec beaucoup de cœur tous les souvenirs de son séjour au laboratoire de Friedel dont il resta toujours, par l'orientation de ses travaux, le disciple fidèle.

Toutes ses recherches sont consacrées à la chimie organique : oxydation des homologues du benzène, dérivés du menthol et de la menthone, action de la lumière solaire pour favoriser l'oxydation des composés organiques, réaction de Friedel et Crafts, réaction de Grignard, évolution des matières grasses, tels sont les domaines dans lesquels Bœdtker a apporté d'importantes contributions. Chimiste conseil dans certaines industries de matières grasses, il fut ainsi conduit à s'occuper de ces substances; ce fut pour lui l'occasion de publications sur l'acide sébacique, le rancissement de l'huile de coco, la présence de la lécithine dans les corps gras, etc.

La mort prématurée de E. Bœdker a péniblement impressionné les nombreux amis qu'il comptait parmi les chimistes français; il était resté très jeune à la fois dans son allure et dans son caractère. Lui aussi ne sera pas oublié à la Société Chimique de France.

M. le Président donne ensuite les résultats des élections, qui sont les suivants :

Vice-Présidents :	MM.	C. Dufraisse
		L. Palfray
Secrétaire général :		R. Delaby
Secrétaire :		R. Charonnat
Membres du Conseil :	MM.	H. Copaux
(*résidants*)		E. Fleurent
		E. Fourneau
		J. Frossard
		M. Tiffeneau
		P. Lebeau
		R. Fosse
		P. Job
Membres du Conseil :	MM.	M. Polonovski (Lille)
(*non résidants*)		E. Canals (Montpellier)
		J. Juillard (Lyon)
		A. Tian (Marseille)
		G. Dupont (Bordeaux)

M. le Président prend ensuite la parole pour adresser à M. E. Fourneau tous les regrets de la Société chimique de le voir quitter le poste de Secrétaire Général, et prononce les paroles suivantes :

M. Fourneau abandonne les fonctions de Secrétaire général pour des raisons de santé. C'est là un événement d'importance pour

notre Société. Je tiens à lui exprimer tous nos regrets et en même temps tous nos vœux pour le rétablissement de sa santé. Il s'est dévoué sans interruption pendant plus de douze ans à la cause de la Société Chimique et il en a été l'âme pendant le cinquième de la durée de son existence; son nom reste désormais indissolublement lié à celui de la Société Chimique de France. Je suis certain d'interpréter la pensée de tous en lui disant toute notre gratitude et notre reconnaissance. Cette reconnaissance nous aurons l'occasion de la lui manifester dans une réunion qui y sera consacrée et alors nous lui dirons tout ce que nous lui devons en y joignant un cordial merci.

M. E. FOURNEAU remercie M. le PRÉSIDENT de ses aimables paroles et fait des vœux pour la prospérité de la Société chimique.

Sont nommés membres de la Société :

M[lles] G. BERNHEIM, MENDÈS DA COSTA, M[me] S. LALLEMAND; MM. L. SAUVE, LEE GAMBLE, H. LEFEBVRE, Georges LÉVY, présentés à la dernière séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. Fernand KAYSER, 5, rue Récamier (7e), présenté par M. TIFFENEAU et M[lle] Jeanne LÉVY.

M. H. SIMONNET, 9, rue de la Cité Universitaire, Paris, présenté par MM. R. FABRE et H. PIED.

M. Jean ROCHE, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Marseille, 98, rue Sylvabelle, Marseille, présenté par MM. M. NICLOUX et R. FABRE.

M. P. REISS, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, Institut de Physique biologique, Faculté de Médecine, 2, rue Grandidier, Strasbourg, présenté par MM. R. FABRE et H. PIED.

M. André PETIT, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, 20, avenue du Bel-Air, Paris (12e), présenté par MM. P. PASCAL et J. BARBAUDY.

M. COUPECHOUX, Docteur en Pharmacie, présenté par MM. R. FABRE et E. KAHANE.

M. CIRO RAVENNA, directeur du Laboratoire de Chimie agraire de l'Istituto Superiore Agrario, 2, via San-Michele degli Scalzi, Pise (Italie), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. Raymond GUILLEMET, assistant de Chimie biologique à la Faculté de Médecine de Strasbourg, 36, rue Rathgeber, Strasbourg-Neudorf (Bas-Rhin), présenté par MM. NICLOUX et HACKSPILL.

M. LEULIER, pharmacien de l'Hôpital civil, 37, rue de Cernay, Reims (Marne), présenté par MM. BOUILLOT et DELABY.

M. Albert LEDUC, professeur de Chimie organique, à Saint-Eustache, province de Québec (Canada), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

MM. Jean FISCHER, 50, chemin de la Couronne, Riedisheim (Haut-Rhin); Elsayed HEGAZI, Mission Scolaire Egyptienne, 24, rue des Ecoles, Paris; Paul KIENZLE, 5, route de Mulhouse, Colmar (Haut-Rhin); Eugène RIESZ, Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse (Haut-Rhin), présentés par MM. BATTEGAY et LICHTENBERGER.

MM. VIALLON, 3, rue Auguste-Blanqui, à Choisy-le-Roy (Seine): Jean MERCIER, villa du Turral, Le Péage de Roussillon (Isère) Henri BELLENOT, Villa Viallon, Roussillon (Isère), présentés par MM. C. POULENC et GRILLET.

M. le PRÉSIDENT signale que M. ROTHSTEIN a déposé le 3 janvier 1933 un pli cacheté inscrit sous le N° 604.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Tables annuelles internationales de constantes et données numériques : t. **8**, 1re et 2e parties (années 1927-1928) et t. **9**, année 1929 avec Table des Matières du volume IX, 1929.

Annuaire pour 1933 de l'Académie des Sciences de l'Institut de France.

J. RIBÉREAU-GAYON. Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Application à l'étude du vieillissement et des casses, 2e édition, revue et augmentée, DELMAS, éditeur, Bordeaux, 1933.

Comptes rendus des Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements (Section des Sciences) tenus en 1929, 1931 et 1932.

OST-RASSOW, *Lehrbuch der chemischen Technologie*, 18e édition, Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung, Leipzig, 1932, 1 vol. in-8°, 912 p., 359 figures et 12 tableaux.

Nouvelle méthode de synthèse glycidique d'aldéhydes.

M. G. DARZENS, après avoir rappelé qu'il avait montré autrefois que l'ester α-chlorpropionique se condensait avec les aldéhydes et les cétones pour donner des esters glycidiques trisubstitués, expose de nouvelles recherches sur la condensation glycidique d'*esters α-chlorés homologues*. Les acides gras homologues α-chlorés nécessaires à ce travail ont d'abord été préparés selon la méthode classique par chloruration directe de l'acide traité par Cl^5P de manière à obtenir le chlorure d'acide α-chloré qui, après élimination de l'oxychlorure de phosphore, est transformé en ester α-chloré par l'action de l'alcool. Toute la série des esters d'acides α-chlorés normaux, jusqu'à l'ester stéarique α-chloré, a pu ainsi être préparée.

La condensation glycidique de ces esters avec des cétones et des aldéhydes les plus variés a ensuite pu être réalisée suivant la méthode de l'auteur à l'aide de l'éthylate de sodium sec. On a obtenu ainsi des esters glycidiques du type général :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CH.CO.R \;\longleftarrow\; \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!-\!\!\diagdown}C\!<\!\begin{matrix}R\\CO^2C^2H^5\end{matrix} \;\longrightarrow\; R.\overset{\overset{R^1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}.CO^2H$$

Par saponification de ces esters on a obtenu les acides glycidiques correspondants qui sont relativement stables, mais qui se décomposent par distillation à la pression ordinaire. Lorsque le radical R est de poids moléculaire élevé on obtient ainsi, non des

cétones, mais des aldéhydes par suite d'une transposition de ce radical. Il en résulte une méthode générale de préparation d'aldéhydes acétiques trisubstitués.

Avec l'ester laurique α-chloré et l'acétone, par exemple, on obtient l'α.α-diméthyldécylacétaldéhyde. Des aldéhydes plus complexes ont été obtenus avec l'acétophénone, la cyclohexanone, etc. L'acétaldébyde amène à des aldéhydes α-monométhylés. Cette nouvelle méthode de synthèse glycidique des aldéhydes paraît donc d'une grande généralité et se prêter à de nombreuses synthèses.

A la suite de cet exposé, M. G. Darzens élève une protestation au sujet de la priorité de la découverte de synthèse générale des esters glycidiques et des aldéhydes ou cétones par la décomposition des acides glycidiques.

Depuis quelques années cette synthèse est en effet désignée sous le nom de *Claisen-Darzens*. Or M. Claisen ne peut, *à aucun titre*, réclamer la priorité de cette découverte.

La première publication de M. G. Darzens sur la condensation glycidique par l'éthylate de sodium est de *Novembre 1903* à la Société chimique et du 12 décembre 1904 aux comptes rendus de l'Académie des Sciences. Les brevets de M. Darzens sont du *28 Nov. 1903* et ils signalent la possibilité d'employer, comme condensant, d'autres condensants que l'éthylate, en particulier NH^2Na.

Or la publication de M. Claisen dans les *Berichte* n'est que du *30 Janvier 1905* et elle n'est relative qu'à l'emploi de l'amidure de sodium.

M. G. Darzens fait enfin observer que d'une façon générale, l'amidure de sodium n'est pas à recommander; il donne de mauvais rendements et le dégagement de NH^3 amène à la formation d'amides et de produits complexes. La méthode à l'éthylate reste la méthode de choix comme cela résulte d'ailleurs de toutes les publications sur ce sujet.

Nouvelles méthodes de synthèse d'aldéhydes.

M. G. Darzens prend ensuite la parole, en son nom et aux noms de MM. André Lévy et Maxence Mayer, pour exposer trois nouvelles méthodes de synthèse d'aldéhyde :

I. *La première méthode* dérive de la nouvelle méthode de synthèse glycidique qui vient d'être exposée. On doit en effet supposer que, dans la décomposition des acides glycidiques, il se fait intermédiairement des oxydes d'éthylène qui se transposent en aldéhyde lorsque le radical R est aliphatique et de poids moléculaire élevé, comme cela a déjà été observé pour le phénylé et ses dérivés :

$$\begin{matrix} & & O & & \\ R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!> C \overset{O}{\frown} CH(R) \quad \longrightarrow \quad R.\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}.CHO$$

Ces oxydes d'éthylène étant plus difficilement accessibles que les glycols correspondants il a été entrepris d'abord des recherches sur la transposition des mono-éthers de glycols du type I faciles à

préparer au départ d'acides de poids moléculaire élevé qui sont bromés en α, estérifiés par l'alcool méthylique, puis traités par CH^3ONa de manière à remplacer Br par OCH^3. L'éther α-méthoxylé est enfin traité par 2 $MgBrCH^3$:

$$R.CH^2BrCO^2CH^3 \rightarrow \underset{\displaystyle OCH^3}{R.CH}.CO^2CH^3 \rightarrow \underset{\displaystyle OCH^3}{R.CH} \overset{I}{—} \underset{\displaystyle OH}{C}\!<^{CH^3}_{CH^3}$$

Ces glycols I se transposent en aldéhyde par l'action de l'acide formique bouillant. La transformation est intégrale pour $R = C^{10}H^{21}$; avec $R = C^8H^{17}$ la transformation aldéhydique n'est plus que de 30 0/0 (à côté de 70 0/0 de cétone); enfin, avec $R = C^5H^{11}$ la transformation est entièrement cétonique. M. D. Bardan avait d'ailleurs déjà signalé cette transposition cétonique. Ces recherches seront généralisées aux oxydes d'éthylène.

II. *La deuxième méthode* est une modification de la méthode de préparation des aldéhydes de M. Blaise par rétrogradation des aldéhydes qui est basée, comme on sait, sur la décomposition des α-oxy-acides.

Il a été trouvé qu'il était préférable de s'adresser aux acides α-méthoxylés plus faciles à préparer avec de meilleurs rendements (action de CH^3-ONa sur les esters α-bromés) et qui se décomposent nettement en une seule phase suivant l'équation :

$$\underset{\displaystyle OCH^3}{R.CH^2}.CO^2H \rightarrow R.CHO + CH^3OH + CO$$

Il a été préparé par ce procédé toute une série d'aldéhydes.

III. *La troisième méthode* enfin prend comme point de départ l'ester O-méthyl-tartronique dont les auteurs ont mis au point une préparation le rendant facilement accessible. Cet ester est ensuite alcoylé en traitant son dérivé sodé par un alcoyl-halogène ; l'ester alcoyl-O-méthyl-tartronique ainsi obtenu est enfin saponifié, puis l'acide est décomposé par distillation à la pression ordinaire :

$$RX + Na.\overset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{C}}.OCH^3 \rightarrow R.\overset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{C}}.OCH^3 \rightarrow R.CHO$$

Cette méthode paraît d'une grande généralité et sera le sujet d'un travail très étendu.

Absorption dans l'ultra-violet et structure des semi-carbazones.

Dans une précédente communication, Mme Ramart a exposé comment l'étude de l'absorption des oximes des acétophénones impose l'idée que les oximes peuvent exister non seulement sous des formes stéréoisomères mais aussi sous des formes isomères dans lesquelles le groupe fonctionnel est différent.

L'étude de l'absorption des semi-carbazones d'acétophénones substituées conduit à des conclusions tout à fait semblables. Toutes les S. C. des cétones $C^6H^5.CO.CH^2.R$ (I) ont sensiblement la même absorption, et de même toutes les S. C. des cétones $C^6H^5.CO.C(R)^3$ (II) ont la même couleur; mais, si l'on compare l'absorption des semicarbazones de l'une et l'autre série, on constate que la forme et la position des bandes sont tout à fait différentes.

D'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et la couleur des molécules on doit admettre que les S. C. des cétones (I) possèdent un groupe non saturé fixé directement sur le noyau aromatique en sorte que la formule A ou la B correspond au spectre d'absorption de ces composés. Le spectre des S. C. des cétones (II) correspond à des composés dans lesquels l'atome de carbone fixé sur le noyau aromatique est saturé. On est ainsi conduit à attribuer à ces substances la formule d'une triazolidone (C) ou celle d'un composé hydrazinique (D).

(A) $C^6H^5.C(=N.NH.CO.NH^2).CH^2.R$ — (B) $C^6H^5.C{=}CH.R$, $NH.NH.CO.NH^2$ sur C

(C) $(R)^3{\equiv}C$, C^6H^5 > C < $NH.NH$ / $NH.CO$ — (D) $(R)^3{\equiv}C$, C^6H^5 > C —— $N.CO.NH^2$, pont NH

A ma demande M. Hoch poursuit l'étude chimique des oximes.

Absorption dans l'ultra-violet et structure des oximes de certaines désoxybenzoïnes.

Mlle Ramart expose ce qui suit :

En collaboration avec Mme Bruzau j'ai effectué les mêmes recherches sur les oximes et les semi-carbazones des cétones :

$C^6H^5.CH^2.CO.Ar$ (I), $C^6H^5.CH(CH^3).COAr$ (II), $C^6H^5.C(=(CH^3)^2).CO.Ar$ (III)

($Ar = C^6H^5$, $CH^3C^6H^4$, $CH^3.O.C^6H^4$)

Comme pour les séries précédentes, toutes les oximes des cétones (I) ont la même couleur (compte tenu de la nature du radical Ar) et de même toutes les oximes des cétones (III) ont la même absorption; mais si l'on compare l'absorption des oximes de l'une et de l'autre de ces séries, on constate ici encore que la forme et la position de leurs bandes d'absorption sont différentes. Pour des raisons identiques à celles qui ont été exposées (présence d'un groupe non saturé fixé sur le noyau aromatique), on doit attribuer aux oximes des cétones (I) l'une ou l'autre des formules (E) ou (F) et aux oximes des cétones (III) (pour lesquelles, d'après leur couleur, l'atome de

carbone lié au noyau aromatique est saturé), la formule (G) ou à la rigueur la formule d'un dérivé nitrosé H :

(E) $C^6H^5.CH^2\diagdown C{=}N.OH$ / $Ar\diagup$

(F) $C^6H^5.CH\diagdown C.NH.OH$ / $Ar\diagup$

(G) $(CH^3)^2{=}C(C^6H^5)\diagdown C$ — NH, $Ar\diagup$, bridged by O

(H) $(CH^3)^2$, $C^6H^5\diagup C - CH.NO$, with Ar on each carbon

Les semi-carbazones de ces mêmes cétones présentent un phénomène identique et les conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les mêmes que celles qui concernent l'étude des S. C. des acétophénones : ces substances existent sous des formes dans lesquelles les groupes fonctionnels ne sont pas les mêmes.

Mais de plus, et ceci confirme de façon particulièrement nette les conceptions précédentes, nous avons mesuré l'absorption des deux S. C. de la méthyldésoxybenzoïne [décrites et analysées par Fritz Müller (Inaugural Dissertation, Leipzig 1903)] et nous avons pu constater que leur absorption ne correspond pas à celle de deux stéréoisomères mais à deux composés ayant des groupes fonctionnels différents. L'isomère fondant à 212° a le spectre d'absorption donc la structure (A′) ou (B′) et la S. C. fondant à 158° a le spectre d'absorption et par suite la structure (C′) ou (D′) :

(A′) $C^6H^5.C(=N.NH.CO.NH^2).CH<^{C^6H^5}_{CH^3}$

(B′) $C^6H^5.C(NH.NH.CO.NH^2){=}C<^{CH^3}_{C^6H^5}$

(C′) $CH^3, C^6H^5>C$ and C^6H^5 on C, ring C<NH.NH / NH.CO

(D′) $CH^3, C^6H^5>C$ and C^6H^5 on C — N.CO.NH², bridged by NH

Les courbes d'absorption de toutes les substances étudiées ont été projetées.

Influence de la cyclisation sur la « couleur » des molécules organiques.

Mme Ramart, en son nom et en celui de M. Hoch, communique ce qui suit :

Depuis Hartley on admet généralement que les composés cycliques « absorbent plus » que les composés à chaîne ouverte, l'expression « absorber plus » (incorrecte) correspondant à un déplacement de l'absorption vers le visible (effet bathochrome).

On conçoit *a priori* assez mal que le simple fait de transformer une chaîne ouverte en chaîne fermée provoque toujours un déplacement des bandes d'absorption vers le visible. Pour tenir compte

des exceptions signalées, M. MARTINET a proposé la règle suivante « La cyclisation a un effet hypsochrome lorsque le chromophore « devient endocyclique, et bathochrome lorsqu'il devient semicy- « clique. »

En fait ces divers énoncés ne peuvent être acceptés. Il m'avait semblé raisonnable de penser que le changement de couleur provoqué par la soudure de deux radicaux A et B, fixés sur une même molécule, conduisant ainsi à la formation d'un cycle, correspond pour une part au changement observé si l'on compare la couleur d'un mélange de deux molécules contenant l'une le groupe A et l'autre le groupe B, à celle de la molécule obtenue en soudant les molécules précédentes par A et B; et pour une autre part, éventuellement (et c'est à mon avis le phénomène le plus intéressant) à une modification de l'état interne des groupes d'atomes formant le cycle, due à un changement des angles valentiels.

En sorte que le sens du phénomène ne dépendrait pas de la fermeture de la chaîne (HARTLEY), ni de ce que les chromophores deviennent endocycliques ou semi-cycliques (MARTINET), mais de la nature des groupes qui se trouvent rapprochés par la cyclisation et du nombre d'atomes qui forment le cycle.

L'expérience confirme cette façon de voir. J'ai observé avec M. SÉGAL que de même que les éthers-sels des phénols sont plus transparents que les phénols, la coumarine est plus transparente que l'acide coumarique.

Avec M. HOCH j'ai entrepris l'étude de la modification de couleur des composés cycliques suivant la grandeur du cycle. Nous avons constaté que la cyclopentanone et la cyclohexanone n'ont pas la même couleur, de même l'indanone, la tétralone, la benzosubérone n'ont pas le même spectre (c'est le spectre de cette dernière qui se rapproche le plus du spectre de l'*o*-méthylpropiophénone).

(Les courbes d'absorption des composés étudiés ont été projetées.)

SÉANCE DU 27 JANVIER 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société:

MM. F. KAYSER, H. SIMONNET, J. ROCHE, P. REISS, A. PETIT, M. COUPECHOUX, Ciro RAVENNA, R. GUILLEMET, M. LEULIER, A. LEDUC, J. FISCHER, E. HEGAZI, P. KIENZLE, E. RIESZ, VIALLON, J. MERCIER, H. BELLENOT, présentés à la séance précédente.

Sont présentés pour être membres de la Société: M. C. EICHNER, docteur de l'Université de Paris, 116, rue Lecourbe, Paris (15e), présenté par MM. V. AUGER et V. LOMBARD.

M. F. TROMBE, ingénieur I. C. P., 7, rue Daubenton, Paris (5e), présenté par MM. G. URBAIN et M. BILLY.

M. Henri PINCK, 10, avenue George-V, Paris (8e), présenté par MM. L. HACKSPILL et G. CHAUDRON.

M. STIEBER (Arthur), 2, rue Gœthe, à Strasbourg, présenté par MM. ROLLET et HACKSPILL,

M. GILL (Lowell O.), Research chemist, A. E. Staley Mfg. Company, Decatur, Illinois, U. S. A., présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. LE PRÉSIDENT signale que M. J. A. GAUTIER a déposé le 25 janvier 1933 un pli cacheté inscrit sous le n° 605.

Le Docteur OLSZEWKI nous fait part de la mort d'un de nos membres étrangers, le Professeur Jean ZALESKI, dont M. le Président retrace les travaux en ces termes :

Jean ZALESKI fut professeur de chimie pharmaceutique et de toxicologie, et Doyen de la Faculté de Pharmacie de Varsovie. Ses principales recherches concernent l'étude chimique des pigments sanguins qu'il aborda dès 1897. Elève de Nencki, à Pétrograd, il étudia l'hémine, l'hématoporphyrine, découvrit la mésoporphyrine (1902); il prépara les combinaisons de celle-ci avec le manganèse, le fer; la combinaison magnésienne, qui établissait le parallèle avec les porphyrines végétales de Willstätter, fut beaucoup plus difficile à obtenir; J. Zaleski l'isola en appliquant la réaction de Grignard à l'éther éthylique de la mésoporphyrine; elle perd facilement son magnésium et possède un spectre ressemblant à celui de la rhodophylline (1913). En 1924, J. Zaleski, reprenant l'étude de l'hémine, confirma sa formule élémentaire, étudia la loi de son estérification. Avec Sobolewa, il a proposé, en 1910, un dosage de l'aldéhyde acétique au moyen du pyrrol qui peut être utilisé pour le dosage de l'acide lactique.

M. LE PRÉSIDENT adresse les condoléances de la Société à la famille de l'illustre savant polonais.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Cl. DUVAL. *Manipulations de Chimie*, 1 vol. de 364 pages, 65 fr., Masson, Paris, 1933.

Annales des services techniques d'hygiène de la Ville de Paris, t. **13**, comptes rendus des travaux en 1931, 1 vol. in-8°, 336 pages, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1932.

M. LE PRÉSIDENT signale également que M. P. FREUNDLER lui a remis une notice sur la *Fondation Le Bel* (Revue générale des Sciences, 31 décembre 1932), ainsi que certaines publications concernant des travaux faits en 1932 à cette Fondation :

P. FREUNDLER et Mme M. GUAISNET-PILAUD. *Sur l'eau normale méditerranéenne. 2e Partie. Travail expérimental. Résultats. Conclusions*, *Bulletin* N° 26 de la Station océanographique de Salammbô.

Mlle B. TCHOUBAR. *Etude de la combinaison de l'iodacétate d'éthyle*

avec quelques amines aromatiques tertiaires mixtes. Diplôme d'études supérieures, Paris, 1932.

Mme M. GUAISNET-PILAUD. *Sur les bétaïnes phénylméthyléthylées et sur la stéréoisomérie des composés organiques de l'azote pentavalent.* Note à l'Académie des Sciences, t. **195**, p. 1286; 1932.

Sur l'hydrogénation catalytique en milieu liquide.
Étude de l'influence des solvants.

Au nom de Mlle L. SCHWARTZ et au sien, M. G. MIGNONAC expose les résultats de leurs recherches sur l'influence des solvants dans l'hydrogénation catalytique en milieu liquide.

Les auteurs se sont attachés :

1° A préparer un catalyseur (nickel) pouvant être aisément reproduit toujours identique à lui-même ;

2° A mettre en œuvre une technique permettant de rendre les expériences comparables.

Ces conditions réalisées, on recherche :

a) La variation de la vitesse d'hydrogénation avec la masse du catalyseur.

b) L'influence de la concentration de la substance hydrogénable sur la vitesse d'hydrogénation pour un solvant déterminé.

Ces derniers essais ont permis de fixer une quantité de catalyseur et une concentration telles que les vitesses d'hydrogénation soient pratiquement indépendantes de légères variations de ces deux facteurs.

Les auteurs ont recherché ensuite l'influence de la structure du solvant sur la vitesse de l'hydrogénation.

L'emploi de solvants de caractères chimiques trop différents conduisant à des résultats difficiles à interpréter, cette étude a été limitée à des solvants neutres et de structures analogues choisis dans les séries des hydrocarbures et des alcools.

Comme accepteur d'hydrogène on a pris un carbure : l'indène.

Les auteurs font remarquer le rôle très important des impuretés renfermées soit dans le solvant, soit dans la substance à hydrogéner, même à l'état de traces infimes.

Ces impuretés peuvent empêcher l'hydrogénation ou modifier très sensiblement sa vitesse. Pour que les mesures aient une signification, il faut parvenir à des vitesses constantes pour un même solvant. Ces vitesses, qui sont en même temps des vitesses limites, peuvent être obtenues au moyen de purifications répétées effectuées au moyen du catalyseur.

En étudiant différents solvants il a été observé que la structure du solvant avait une action notable sur la vitesse d'hydrogénation, et que, d'autre part l'on pouvait établir une relation, pour une même série, entre la vitesse d'hydrogénation et les constantes électriques des molécules du solvant.

Dans les séries des alcools et des hydrocarbures, la vitesse d'hydrogénation décroît avec l'accroissement du moment électrique des molécules.

Sur l'existence de l'élément 87

par

Paul-Remy GENNETÉ

L'élément qui porte le numéro 87 dans la classification de Mendeleeff a fait l'objet de nombreuses recherches ; d'une part, il appert que ce corps inconnu se range parmi les métaux alcalins (d'où le nom provisoire d'ékacaesium qui lui a été attribué) ; d'autre part, il semble que par son voisinage et sa masse atomique (220 environ (1)), l'élément inconnu se présente comme radioactif.

Pour déceler l'ékacaesium, un certain nombre de procédés connus ont été mis en œuvre ; en outre, une nouvelle méthode, la méthode magnéto-optique d'Allison et Murphy, aurait, d'après ses auteurs, permis de conclure de façon sûre à l'existence de l'élément, baptisé du nom de Virginium.

Nous passerons succinctement en revue l'ensemble des recherches, accordant plus d'attention aux travaux d'Allison, vu le retentissement et l'originalité du mode opératoire.

Détermination de la masse atomique du caesium présumé souillé d'ékacaesium. — Ces déterminations (2), faites par Richards et Archibald, d'une part, et Baxter, d'autre part, ont abouti à un échec complet. Méthode, du reste, peu sensible ne pouvant déceler une quantité d'ékacaesium inférieure à 10^{-4} g.

Analyse spectrale. — Les résultats obtenus sont ou totalement négatifs (Bainbridge, Baxter, Dennis et Wyckoff (3) ou bien douteux (Exner et Haschek, Loring (4)).

Les raies ultimes de la série principale du spectre se trouvant vraisemblablement dans l'infra-rouge, c'est-à-dire dans un endroit de faible sensibilité photographique, la quantité minimun d'ékacaesium nécessaire pour une observation nette doit être de l'ordre de 10^{-5} g. (5).

Spectres de rayons X. — Avec la méthode aux spectres de rayons X, 10^{-6} g. peuvent être reconnus et la formule de Moseley permet de calculer la position des raies pour un élément de numéro atomique donné.

(1) LOEWISSON-LESSING, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 307. — WASHBURN, *J. Am. chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 2351. — WIDDOWSON et RUSSELL, *Phil. Mag.*, 1924, t. **48**, p. 293.

(2) RICHARDS et ARCHIBALD, *Z. anorg. Chem.*, 1903, t. **34**, p. 353. — BAXTER *J. Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 286.

(3) BAINBRIDGE, *Phys. Rev.*, 1929, t. **34**, p. 752. — DENNIS et WYCKHOF, *J. Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 985.

(4) EXNER et HASCHEK, *Oestr. Chem. Ztg*, t. **28**, p. 42. — LORING, *Chem. News*, 1925, t. **131**, p. 338, 371 ; 1926, t. **132**, p. 101. — LORING et DRUCE, *id.*, 1925, t. **131**, p. 289, 305, 337. — DRUCE, *id.*, 1925, t. **131**, p. 273. — LORING, *id.*, 1930, t. **140**, p. 178, 292, 242.

(5) YAGODA, *Physic. Rev.*, 1931, (2), t. **38**, p. 2298.

Résultats: *a*) Résultats négatifs. — Herszfinkiel (6) conclut, soit à l'inexistence de l'élément, soit à une rareté ou une instabilité extrêmes.

b) Résultats semblant positifs. — Loring et Druce (7) estiment avoir reconnu les raies $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$ de l'élément 87 dans des sels de manganèse commerciaux. Papish et Wainer (8) ont annoncé la présence de l'ékacaesium dans la samarskite; cependant, il y a quelques interférences possibles avec d'autres éléments et les auteurs demandent à confirmer leur résultat.

Méthodes aux rayons positifs. — Bainbridge (9) a utilisé la méthode aux rayons positifs avec le spectrographe de masse Dempster et a examiné du chlorure de caesium provenant d'échantillons de pollux et de mica lépidolithe. Conclusion négative.

Barnes et Gibbs (10) ont examiné l'alun de cæsium provenant de la samarskite traitée par Papish et Wainer; ils semblent avoir eu un premier résultat, mais l'intensité des lignes est tellement faible que confirmation de l'essai est nécessaire.

Recherches radioactives. — Les procédés radioactifs figurent parmi les plus puissants : ils permettent de reconnaître 10^{-12} g. de radium.

On a recherché si l'élément inconnu ne se trouve pas comme produit secondaire de désintégration des corps radioactifs :

Soit provenant de l'élément 89 (Ms Th II) par perte de particules α, soit provenant de l'élément 86 (Radon) par émission de rayons β.

Les essais (11) de V. Hevesy et de Hahn et Erbacher effectués dans le but de prouver l'un ou l'autre de ces points de vue n'ont pas abouti.

Méthode magnéto-optique d'Allison et Murphy (12). — Cette méthode est une application des recherches de Beams et Allison sur l'effet Faraday ou polarisation rotatoire magnétique. Jusqu'à présent, on a admis l'instantanéité du phénomène : la rotation du plan de polarisation apparaît et cesse en même temps que le champ

(6) Herszfinkiel, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 968.

(7) Voir référence 4.

(8) Papish et Wainer, *J. Am. chem. Soc.*, 1931, t. 53, p. 3818.

(9) Bainbridge, voir références 3.

(10) Barnes et Gibbs, *Phys. Rev.*, 1932, t. 40, p 318.

(11) Hevesy, *Chem. Zentr.*, 1927, I., p. 3061. — Hahn et Erbacher, *Phys. Z.*, 1926, t. 27, p. 531.

(12) Beams et Allison, *Phys. Rev.*, 1927, t. 20, p. 161. — Allison, *Ibid.*, 1927, t. 30, p. 66 ; 1928, t 31, p. 158 et 313. — Allison et Murphy, *Ibid.*, 1930, t. 35, p. 124 ; 1930, t. 36, p. 1097. — Allison et Murphy, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 3796. — Allison, Christensen et Waldo, *Phys. Rev.*, 1931, t. 37, p. 1003. — Allison et Condom, *Phys. Rev.*, 1932, t. 40, p. 1021. — Allison, Murphy, Bishop et Sommer, *Phys. Rev.*, 1931, t. 37, p. 1178. — Allison, Bishop et Sommer, *J. Am. chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 616. — Allison, Bishop, Sommer et Christensen, *J. Am. chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 613.

efficient. Beams et Allison prétendent, au contraire, qu'il y a un retard et, s'ils n'ont pu mesurer le retard absolu, ils ont imaginé un dispositif ingénieux pour mesurer le retard relatif par rapport à un liquide type (CS^2); l'appareil serait capable de mesurer des temps de l'ordre de 2.10^{-10} sec.

La mesure revient à obtenir un minimum de lumière entre nicols croisés.

Le retard relatif est indépendant de la température; il dépend de la longueur d'onde et, surtout, dans le cas des *composés minéraux, il est en raison inverse de l'équivalent chimique du cation.*

Il suit de là :

1° Que l'on trouve des minima différents quand le cation a plusieurs valences;

2° Que l'on trouve également des minima différents, quoique très rapprochés, quand le cation a plusieurs isotopes.

La sensibilité étant, d'après les auteurs, de l'ordre de 10^{-11} g., on conçoit l'intérêt que présenterait le procédé pour l'analyse chimique (*) et la détermination des isotopes.

Avec cette méthode, Allison et ses collaborateurs ont vérifié l'existence d'isotopes connus (Li, Mg, Ca, etc.) et trouvé des isotopes à des éléments considérés jusqu'à présent comme simples (Au, Pd Pt, Rh, Ru, Ta, Th, Tl); ils ont, d'autre part, signalé l'existence de deux éléments nouveaux : l'élément 85 ou ékaiode qu'ils proposent d'appeler *alabame* et le *virginium* ou 87. Ce dernier existerait dans le pollux, le lépidolithe, la samarskite et encore dans d'autres substances. Ses minima seraient très nets et ne pourraient être confondus (**) avec d'autres. Le *virginium* aurait 6 minima, donc 6 isotopes.

Essai de critique. 1. *Sur les mesures de Beams et Allison.*

A) La sensibilité de la méthode laisse sceptique : avec leur appareil les auteurs ont montré que le rapport entre la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans un conducteur et celle des ondes lumineuses dans l'air est 0,96. Mercier (13), dans un remarquable travail avait trouvé des vitesses pour les deux cas précités égales à 1/2000 près. N'y aurait-il pas là une erreur de 4 0/0 dans les mesures?

B) Allison affirme que les rayons X ont une action sur le pouvoir rotatoire magnétique. Cotton et Ny Tsi Zé (14) ont prouvé le contraire.

C) Mentionnons que les résultats d'Allison sont difficiles à expli-

(*) Tout récemment, Bishop et Dollins (*J. Am. chem. Soc.*, 1932, t. **54**, p. 458) ont proposé la transformation de ce procédé en méthode quantitative et ont dosé le calcium. (Vérification par titrage de l'oxalate au permanganate.)

(**) Papish et Wainer (8) ont objecté qu'il pourrait s'agir d'ions stanni-ou rhénium-IV chlorhydriques.

(13) Mercier, *Ann. de Phys.* 1923 (9), t. **19**, p. 248; 1923, t. **20**, p. 5.

(14) Ny Tsi Zé, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 324. — Cotton, *id.*, p. 325.

quer du point de vue théorique. (Certains faits font penser à un phénomène atomique ; d'autres à un phénomène moléculaire).

D) Slack et Breazeale (15) n'ont pu faire de mesure de retards en remplaçant les nicois par un polarimètre à pénombre.

2. *Sur la méthode d'analyse d'Allison et Murphy.*

Beaucoup de points sont inexpliqués :

a) Anomalies à la loi de variation de la position des minima en fonction de la masse atomique : exemples Ni et Co, métaux lourds, 2 minima correspondant à des masses atomiques très voisines de 1 pour l'hydrogène (isotopes ?)

b) Quel est le rôle de l'anion ? Simple décalage des minima ou bien production de minima propres ?

c) Comment s'y reconnaître dans tous les minima obtenus avec une méthode tellement sensible? Il y a lieu de remarquer que les auteurs spécifient, du reste, que la méthode n'est à la portée que d'un expérimentateur spécialement exercé.

d) Enfin s'il est vrai que l'existence des 2 isotopes du thallium a été confirmée par les expériences récentes d'Aston (16), celle des 3 isotopes du tantale est infirmée.

CONCLUSION.

Bien que l'étude des spectres X (et peut-être la méthode aux rayons positifs) semble avoir décelé l'existence de l'élément 87 que la plupart des méthodes classiques n'ont pu mettre en évidence, il y a lieu d'attendre encore confirmation des expériences pour conclure définitivement.

Pour ce qui est de la méthode magnéto-optique d'Allison, nous croyons devoir dire que la plus grande réserve s'impose ; il semble certain qu'il y a des phénomènes inexpliqués et curieux mis en évidence par les travaux d'Allison et de ses élèves ; mais il est tellement de points obscurs que la prudence demande des études nouvelles pour juger de la valeur réelle du procédé.

En tout cas, si l'ékacæsium existe, il est très rare, tout au moins dans les sources considérées jusqu'à présent.

Les gaz naturels riches en hélium et l'élément n° 87 (éka-césium).

M. A. LEPAPE a constaté que les gaz spontanés de certaines sources thermales sont d'autant plus riches en hélium que les eaux

(15) SLACK et BREAZEALE, *Phys. Rev.*, 1932, t. **42**, p. 305.

(16) ASTON, *Nature*, 1931, t. **130**, p. 130 et *Proc. Roy. Soc.* 1932, t. **134**, A, p. 577.

de ces sources sont elles-mêmes plus riches en lithium. En recherchant la signification de cette singulière relation, l'auteur a remarqué que les sources dont il s'agit (Santenay, Maizières, Bourbonne, Mayeuvre, Saint-Gervais) sont des chlorurées sodiques fortes, qui ont acquis leur minéralisation dans les marnes irisées du terrain triasique, c'est-à-dire dans une « formation lagunaire ». D'autres gaz naturels, également issus de dépôts lagunaires, sont les grisous des gisements houillers d'origine marine et les gaz de pétrole. Or l'« azote brut » de certains grisous est très riche en hélium (Moureu et Lepape, 1911), entre autres, celui du grisou de Mons (accompagné d'eau salée), qui contient 13 0/0 d'hélium. L'azote brut des gaz de pétroles primaires (Etats-Unis d'Amérique) est très riche en hélium, alors que l'azote brut des nombreux gaz pétrolifères d'origine tertiaire est régulièrement pauvre en hélium. De ces faits, M. Lepape conclut que les gaz naturels exceptionnellement riches en hélium sont issus de formations lagunaires anciennes (primaires et triasiques).

Ces grandes accumulations d'hélium des dépôts lagunaires ne sauraient avoir été engendrées par les radioéléments primaires connus (radioactivité banale des sources chlorurées sodiques ou des houilles envisagées, etc...), ni par quelqu'un de leurs descendants à vie courte (pauvreté en hélium des gaz des dépôts lagunaires tertiaires). Et le fait que l'hélium est associé au lithium dans les sources les plus riches en hélium conduit M. Lepape à supposer que l'hélium des dépôts lagunaires anciens pourrait provenir de la désintégration des radioéléments de la famille de l'éka-césium (qui serait la 4e famille de radioéléments postulée par certains auteurs, de masses atomiques $4m+1$, d'où la masse atomique probable de Eka-Cs $= 221$, en accord avec une détermination récente de Barnes et Gibbs : 220 ± 1, par les spectres de rayons positifs), pratiquement disparue aujourd'hui de l'écorce terrestre. En faveur de son hypothèse, l'auteur cite : 1° l'universelle association du lithium et des métaux alcalins lourds dans les eaux minérales et dans les minéraux ; 2° l'association de métaux alcalins et d'hélium dans certains minéraux riches en hélium et dépourvus d'uranium et de thorium (béryls, sels de K naturels, minéraux de Li et Cs).

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 13. — Sur les produits obtenus par l'hydrogénation catalytique des dioximes et d'acétonoxime en milieu acide; par M. KRAJCINOVIC et D. VRANJICAN.

(18.10.1932.)

L'un de nous a montré, en collaboration avec M. Vavon (1), que l'hydrogénation, par le noir de platine, des monoximes eu milieu hydroalcoolique chlorhydrique constitue un excellent procédé de préparation des β-hydroxylamines primaires à partir des cétoximes de série grasse et de série cyclique, ainsi que des β-hydroxylamines secondaires à partir des aldoximes de série grasse, tandis que les cétoximes de série aromatique donnent les amines correspondantes.

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'hydrogénation catalytique des dicétoximes et dialdoximes homologues de la série grasse. En outre il nous a semblé intéressant d'étudier spécialement l'hydrogénation de l'acétonoxime qui a donné, des points de vue qualitatif et quantitatif. des produits un peu différents de cenx obtenus par hydrogénation de ses homologues.

On peut donc diviser ce travail en trois chapitres :

Dans le premier chapitre il s'agit de l'hydrogénation catalytique des dicétoximes homologues obtenus par oximation du diacétyle, de l'acétylacétone et de i'acétonylacétone. Le résultat sommaire de nos recherches exposées dans ce chapitre est le suivant : les deux premières dicétoximes donnent les diamines et les sels ammoniacaux correspondants. Frejka et Zahlova (2) ayant travaillé dans des conditions un peu différentes ont obtenu de même pour la diméthylglyoxime les mêmes produits du point de vue qualitatif, mais avec un rendement différent.

Contrairement aux expériences citées ci-dessus, l'hydrogénation de l'acétonylacétonedioxime donna une substance inconnue. que nous avons pu identifier comme l'hydroxylamine secondaire correspondante. Pour expliquer l'irrégularité de la conduite de ce troisième homologue nous avons étudié les propriétés chimiques de la diméthylglyoxime et de l'acétonylacétonedioxime. Nous avons trouvé que l'acidité de ce dernier composé est beaucoup plus faible; c'est à cause de cela que l'hydrogénation catalytique, même si on agit dans les mêmes conditions de travail, conduit à la formation d'un produit différent.

(1) Vavon et Krajcinovic, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 231.
(2) Frejka et Zahlova, *Spisy prirod. fak. Masarykovy univ. cis.* 73, 1926.

L'acidité a été déterminée par la méthode directe de Pfeiffer (3), mais nous avons constaté qu'on peut déduire l'acidité indirectement à partir du degré d'hydrolyse des différentes oximes.

Le degré d'acidité pour la diméthylglyoxime est de 78,3 (déterminé par la méthode de Pfeiffer), tandis que pour l'acétonylacétonedioxime il est de 21,2. Nous avons déterminé le degré de la décomposition hydrolytique en milieu acide à 17° C en solution hydroalcoolique *n*/20 après avoir ajouté exactement deux molécules d'acide chlorhydrique pour 1 molécule de dioxime. Dans ces conditions les dioximes se décomposent par hydrolyse et jusqu'à un certain degré en fixent l'acide chlorhydrique. La quantité d'acide chlorhydrique fixé est en proportion directe avec le degré d'hydrolyse et égale à la différence entre la quantité de l'acide chlorhydrique ajouté et celle que nous déterminons par titration avec de la soude *n*/10 après un certain temps.

Le degré de la décomposition hydrolytique est pour la diméthylglyoxime de la grandeur de 12,9 0/0, tandis que pour l'acétonylacétonedioxime il est de 48,9 0/0.

Généralement les oximes moins acides se décomposent relativement plus, ainsi le degré d'hydrolyse pour l'acétonylacétonedioxime, qui est moins acide, est plus fort, et précisément autant de fois plus fort que l'acidité de la diméthylglyoxime déterminée par la méthode directe de Pfeiffer (78,3 : 21,2, ce qui correspond à peu près au rapport 48,9 : 12,9).

Nous avons isolé dans les expériences faites des quantités de sels ammoniacaux différents. Nous avons pu constater que leur quantité dépend du caractère chimique des oximes et de l'acidité de la solution dans laquelle on opère.

Dans le second chapitre nous avons examiné les produits qui résultent de l'hydrogénation catalytique de deux dialdoximes, précisément de la glyoxime et de la butanedioxime (1,4). Nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état pur les produits résineux qu'on avait isolé, même après de multiples recristallisations, ce qui nous a empêché de les identifier. C'est pour cela que dans cette direction nos recherches n'ont pas abouti à des conclusions satisfaisantes.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié quantitativement tous les produits qui se forment par hydrogénation de l'acétonoxime, et des pentanonoxime et heptanonoxime symétriques ; en outre nous avons déterminé leur acidité, leur degré d'hydrolyse ainsi que le degré d'oximation des cétones correspondantes. Le résultat le plus remarquable de nos recherches dans ce chapitre est la découverte que les produits obtenus par hydrogénation de l'acétonoxime diffèrent qualitativement et quantitativement des produits d'hydrogénation de ses homologues plus élevés. Cette divergence se manifeste dans la formation de petites quantités d'hydroxylamine secondaire et de quantités plus remarquables de sels ammoniacaux. Cette divergence du premier homologue est en relation avec son acidité plus prononcée ainsi qu'avec la facilité

(3) Pfeiffer, *J. prakt. Chem.*, 1924, t. 108, p. 341.

de la condensation de l'acétone libre (*) avec les hydroxylamines en nitrones, ce qu'on a pu constater grâce à des essais comparatifs.

Le degré d'hydrolyse a été mesuré dans les mêmes conditions que pour les dicétoximes. L'hydrolyse pour l'acétonoxime est de 47 0/0, pour la pentanonoxime de 73 0/0 et pour que l'heptanonoxime de 64 0/0. Le degré d'oximation des cétones correspondantes avec du $H^2NOH.ClH$ a été déterminé aux mêmes température et condition; nous avons obtenu des chiffres qui donnent toujours 100 avec le degré d'hydrolyse correspondant, ce qui est théoriquement justifié par le fait que ces deux réactions sont réversibles et se tiennent en équilibre dans des conditions déterminées suivant l'équation :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}NOH + H^2O + ClH \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}O + H^2NOH.ClH$$

Nous avons essayé d'interpréter ces réactions chimiques et d'en déduire des conclusions générales en tenant compte des produits obtenus, de la quantité d'hydrogène fixée, de l'acidité déterminée ainsi que du degré d'hydrolyse des différentes oximes et de l'oximatiou des cétones correspondantes.

Les dicétoximes grasses ayant les groupes oximiques en 2,3 et 2,4 donnent par hydrogénation catalytique dans les conditions ci-dessus exposées les diamines correspondantes, tandis que les homologues suivants ayant les groupes oximiques plus éloignés, et grâce à cela une acidité plus faible, donnent par le même procédé les hydroxylamines.

Les monoximes grasses homologues donnent toutes les hydroxylamines primaires sauf l'acétonoxime, qui donne ainsi de petites quantités d'hydroxylamine secondaire.

La différence dans le rendement qualitatif et quantitatif des produits principaux et accessoires obtenus par hydrogénation catalytique des différentes dicétoximes et monoximes est fonction du degré d'acidité des oximes homologues. Par conséquent, on peut conclure d'avance aux produits d'hydrogénation catalytique des monocétoximes et dicétoximes homologues d'après l'acidité, qui correspond indirectement au degré d'hydrolyse des oximes, ou directement au degré d'oximation des cétones correspondantes.

Partie expérimentale.

Diméthylglyoxime : $C^4H^8O^2N^2$.

$HON{=}C(CH^3){-}C(CH^3){=}NOH$

Nous avons hydrogéné la diméthylglyoxime avec du noir de platine comme catalyseur à la température ordinaire en solution hydroalcoolique en additionnant 2 molécules d'acide chlorhydrique par molécule de dioxime.

Dans le cas présent, l'hydrogénation est relativement facile :

(*) En présence d'acide chlorhydrique, l'oxime est partiellement décomposée ; il y a équilibre entre l'oxime, le chlorhydrate d'hydroxylamine, la cétone et l'eau.

ainsi 5 g. de diméthylglyoxime dissous dans 100 cm^3 de solvant en présence de 1,5 g. de platine ont fixé 3500 cm^3 d'hydrogène en 3 h. La température du mélange s'élève un peu à cause de la vitesse avec laquelle se produit la fixation de l'hydrogène et vers la fin de la réaction on constate une précipitation de cristaux de chlorure d'ammonium, insolubles dans le solvant.

L'hydrogénation terminée, on décante la solution et l'on évapore la liqueur à sec. On a traité le résidu par l'alcool absolu et par cette opération nous avons dissous la partie organique, tandis que le chlorure d'ammonium est resté insoluble. Nous avons purifié ces produits en les dissolvant de nouveau dans l'alcool et en les précipitant par de l'éther. Nous avons pu, par l'analyse élémentaire et par réactions qualitatives, identifier le produit solubilisé dans l'alcool absolu comme chlorhydrate de la butanediamine 2.4. Le rendement en ce produit était de 44 0/0, le reste, 56 0/0 de diméthylgiyoxime a donné le chlorure d'ammonium qui a pris naissance par hydrogénation du chlorhydrate de l'hydroxylamine qui se produit par hydrolyse en milieu acide. Le diacétyle étant le second composé de cette décomposition hydrolytique a été constaté à l'état libre.

Dioxime de l'acétylacétone : $C^5H^{10}O^2N^2$.

$$HON{=}C(CH^3){-}CH^2{-}C(CH^3){=}NOH$$

Nous avons hydrogéné cette dicétoxime dans les mêmes conditions que pour la diméthylgiyoxime. Les produits formés ont été étudiés aussi par les mêmes procédés. On a fixé 2000 cm^3 d'hydrogène sur 3,3 g. de dioxime, soit 3 molécules. Pendant que la réaction se fait nous avons constaté qu'après la fixation de 2 molécules la vitesse de réaction fléchit et le chlorure d'ammonium, insoluble dans l'alcool, commence à précipiter. Nous avons isolé et identifié comme principaux produits le chlorhydrate de la diamine correspondante (62 0/0) et le sel ammoniacal (38 0/0).

Dioxime de l'acétonylacétone : $C^6H^{12}O^2N^2$.

$$HON{=}C(CH^3){-}CH^2{-}CH^2{-}C(CH^3){=}NOH$$

Nous avons hydrogéné 2 g. de cette dioxime qui était dissoute dans 30 cm^3 d'alcool, en présence d'acide oxalique, à raison d'une molécule d'acide pour une molécule d'oxime. On a isolé du produit de la réaction environ 8 0/0 d'oxalate d'ammonium. Nous avons pu isoler aussi une base organique attachée à l'acide oxalique, en la purifiant par une nouvelle dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. Ce composé réduit la liqueur de Fehling; par l'analyse élémentaire nous l'avons identifié avec l'oxalate de la β-hydroxylamine secondaire :

$$C^{14}H^{30}O^7N^2 = C^{12}H^{24}(NOH)^2.C^2H^2O^4.H^2O.$$

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 50,14 ; H 0/0, 9,08 ; N 0/0, 8,80. — Calculé pour $C^{14}H^{30}O^7N^2$: C 0/0, 49,71 ; H 0/0, 8,93 ; N 0/0, 8,30.

Le poids moléculaire de ce composé a été déterminé par titration avec de la soude $n/10$ en présence de phtaléine. Le poids moléculaire trouvé est 339 (calculé 338). Le point de fusion de l'oxalate est de 112°. L'hydrogénation de l'acétonylacétone-dioxime donne vraisemblablement l'hydroxylamine primaire qui se condense aussitôt avec l'acétonylacétone qui est toujours présente à cause de l'hydrolyse partielle de la dicétoxime en milieu acide. Nous supposons que la formation de la base peut se faire de la façon suivante :

```
CH3                      CH3         .....  CH3
|                        |          /:H  :  |
C=NOH                    CH.N—O:H   O:=C
|                        |           ......  |
CH2                      CH2                 CH2
|          + 2H2 →       |            +      |        →
CH2                      CH2          .....  CH2
|                        |          /:H  :  |
C=NOH                    CH.N—O:H   O:=C
|                        |           ......  |
CH3                      CH3                 CH3

CH3  O    CH3                       CH3  OH   CH3
|    ||   |                         |    |    |
CH—N==C                             CH—N—CH
|         |                         |         |
CH2       CH2                       CH2       CH2
|         |   + 2H2    →            |         |
CH2       CH2                       CH2       CH2
|         |                         |         |
CH—N==C                             CH—N—CH
|    ||   |                         |    |    |
CH3  O    CH3                       CH3  OH   CH3
```

Glyoxime : $C^2H^4O^2N^2$.

HON=CH-CH=NOH

Nous avons isolé après l'hydrogénation un produit résineux qui n'a pas pu être obtenu à l'état pur cristallin, même pas après l'avoir recristallisé. On a isolé environ 16 0/0 de sel ammoniacal.

Succindialdoxime : $C^4H^8O^2N^2$.

HON=CH.CH².CH².CH=NOH

Parmi les produits formés nous avons trouvé la diamine correspondante, environ 17 0/0 de chlorure d'ammonium et un peu de pyrrol. Le pyrrol a pu se former par condensation du succinaldéhyde formé par hydrolyse et de l'ammoniaque qui a pris naissance par hydrogénation du chlorhydrate de l'hydroxylamine qui se produit par hydrolyse partielle des aldoximes en milieu acide.

L'hydrogénation catalytique des glyoxime et succindialdoxime a

été faite dans les mêmes conditions que celles que nous avons décrites pour les dicétoximes, c'est-à-dire en solution hydro-alcoolique et ajoutant 2 molécules d'acide chlorhydrique sur 1 molécule de dialdoxime.

Acétonoxime : C^3H^7ON.

$CH^3.C(=NOH).CH^3$

L'hydrogénation catalytique de l'acétonoxime a été faite en plusieurs essais précisément en additionnant de l'acide chlorhydrique ou oxalique. Cette monoxime donne par hydrogénation des sels ammoniacaux correspondants, lesquels ont été isolés en grande quantité tandis que la base organique n'a pu être isolée qu'en quantité beaucoup moins importante, ce qui a rendu difficile son identification, aggravée par le fait que la base formée est très volatile. En tout cas nous avons fixé 1 molécule 1/2 d'hydrogène par molécule de cette monoxime.

En vue de libérer la base du produit d'hydrogénation nous l'avons traité avec du carbonate de potassium en dissolution, après quoi la base a été extraite avec de l'éther et obtenue à l'état liquide après évaporation du solvant. Cette base réduit la liqueur de Fehling à froid, ce qui correspond aux propriétés de l'hydroxylamine. D'après l'analyse élémentaire et d'après le poids moléculaire de son oxalate, la base peut être identifiée comme la β-hydroxylamine primaire qui contient aussi un peu d'hydroxylamine secondaire correspondante. Ces bases ont été isolées en quantités bien petites, en outre elles sont très volatiles ce qui nous a empêché de les obtenir séparées à l'état pur.

Prenant en considération les produits obtenus par l'hydrogénation catalytique de l'acétonoxime, on peut dire que cette cétoxime s'approche un peu des aldoximes qui, hydrogénées dans les mêmes conditions, donnent exclusivement les β-hydroxylamines secondaires.

Dans quelques expériences nous avons hydrogéné parallèlement l'acétonoxime, la pentanonoxime symétrique et l'heptanonoxime en solution hydroalcoolique acide (1 molécule de ClH sur 1 molécule d'oxime) et déterminé dans tous ces cas la quantité du chlorure d'ammonium formé par hydrogénation. On a obtenu pour l'acétonoxime 87 0/0 de $ClNH^4$, pour la pentanonoxime 18 0/0 et pour l'heptanonoxime symétrique 22 0/0.

On a étudié particulièrement l'influence de l'acide chlorhydrique sur le rendement en chlorure d'ammonium. L'acétonoxime hydrogénée avec 2 molécules d'acide chlorhydrique a donné 93 0/0 de chlorure d'ammonium; avec 3 molécules de ClH, on a obtenu 96 0/0, ce qui prouve qu'une grande acidité favorise la formation de sels ammoniacaux.

(Institut de chimie organique appliquée
de l'Université de Zagreb, Yougoslavie.)

N° 14. — Sur la cinchoméronazide; par G. GHEORGHIU.

(5.11.1932.)

La constitution de la cinchoméronazide a été confirmée par l'étude spectrographique et par quelques nouveaux comportements chimiques de celui-ci; l'analogie de constitution avec les phtal- et la quinolyl-hydrazides apparaît évidente. On a montré expérimentalement que le spectre d'absorption de ces substances n'est pas trop influencé par le fait qu'un groupement méthynique du cycle benzénique de la phtalhydrazide est remplacé par un atome d'azote, ou qu'un atome d'hydrogène de ce groupement méthynique est substitué par un groupement NO^2 ou NH^2.

Dans une note antérieure (1), en étudiant l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride de l'acide pyridine-2.3-dicarbonique, j'ai obtenu la quinolylhydrazide I, que j'ai décrite avec quelques-uns de ses dérivés. En me basant sur les propriétés chimiques de cette substance, ainsi que sur son étude spectrographique, j'ai montré que la structure de cette hydrazide est analogue à celle de la phtalhydrazide II.

```
      H     O             H     O             H     O
      |     ||            |     ||            |     ||
      C     C             C     C             C     C
    //  \  /  \         //  \  /  \         //  \  /  \
HC       C     NH   HC       C     NH   HC       C     NH
|        ||    |    |        ||    |    |        ||    |
HC       C     NH   HC       C     NH   N        C     NH
  \\   /  \   /       \\   /  \   /       \\   /  \   /
    N      C            C      C            C      C
           ||           |      ||           |      ||
  (I)      O      (II)  H      O     (III)  H      O
```

L'Introduction d'un atome d'azote à la place d'un groupement méthynique du cycle benzénique de la phtalhydrazide, apporte quelques modifications dans les propriétés physico-chimiques de la substance qui en résulte. Dans le cas que j'ai étudié, on peut voir clairement ces modifications, surtout, de l'étude comparative des courbes d'extinction de la quinolyl- et de la phtal-hydrazide.

Désirant voir si ces modifications sont influencées par la position qu'occupe l'atome d'azote de la molécule de l'hydrazide, j'ai cherché à faire une étude à ce point de vue sur la cinchoméronazide III (2).

En effet, cette substance a l'atome d'azote dans une position différente de la quinolylhydrazide, et correspond parfaitement au but de l'étude que je me propose (3).

(1) G. Gheorghiu, *Bull. Soc. chim.* (4), 1930, t. 47, p. 630-639.

(2) H. Meyer et J. Mally, *Monatsh. Chem.*, 1912, t. 33, p. 394, 410.

(3) Dans ma note antérieure, ne possédant complètement les données de la littérature sur cette question, j'ai affirmé, par erreur, que la c homéronazide de Meyer et Mally est identique à la substance donnée sous le même nom par S. Blumenfeld (*Monatsh.*, 1895, t. 16

Meyer et Mally se sont contentés seulement d'obtenir la cinchoméronazide et d'en établir la constitution d'après sa synthèse, mais ils n'ont décrit aucun dérivé. Pour ces motifs, j'ai cherché également à compléter cette étude au point de vue chimique, puis à comparer les résultats ainsi obtenus avec l'étude spectrographique de la cinchoméronazide.

***

Pour préparer la cinchoméronazide j'ai utilisé les indications données par ces auteurs, chauffant l'ester diméthylique de l'acide cinchoméronique, en solution alcoolique, avec l'hydrate d'hydrazine. Le sel d'hydrazine de l'hydrazide-acide qui en résulte, peut être transformé plus commodément en cinchoméronazide en le chauffant, par petites portions de 1 à 1,5 g., dans des tubes à essais, à 365-370° C. On obtient ainsi un sublimé brun sale et une masse partiellement carbonisée. Après refroidissement des tubes à essais dans lesquels on a fait cette transformation, on reprend leur contenu avec de l'ammoniaque dilué et chaud, puis filtre la solution qu'on décolore, 2 ou 3 fois, avec du noir animal ; on précipite finalement la cinchoméronazide — parfaitement pur — avec de l'acide acétique. Chauffé dans un tube capillaire, il commence à brunir vers 360° C.; à 365°,5 C., il fond avec décomposition : dégagement de bulles gazeuses et noircissement complet. Meyer et Mally donnent, pour le point de fusion, 365° C.

Les analyses faites sur la substance, purifiée comme je l'ai décrit plus haut, correspondent parfaitement à la cinchoméronazide.

Analyses. — I. Subst., 0,1135 g. ; CO^2, 0,2124 g. ; H^2O, 0,0327 g. — II. Subst. 4,14 mg. ; N^2, 0,97 cm^3 ; (corr. 0,9506 cm^3) à 17° C. et 736 mm. — Trouvé : C 0/0, 51,44 ; H 0/0, 3,20 : N 0/0, 25,67. — Calculé pour $C^7H^5O^2O^3$ (163,07) : C 0/0, 51,51 ; H 0/0, 3,09 ; N 0/0, 25,77.

La cinchoméronazide est presque insoluble, — même à l'ébullition, — dans l'alcool, l'acétone, l'ester acétique, l'ester amylique, le chloroforme ; il est difficilement soluble dans le nitrobenzène à l'ébullition et facilement soluble dans la pyridine et dans l'acide acétique, à l'ébullition. Cette substance se dissout assez bien dans

p. 709 et suivantes). Plusieurs auteurs ont démontré que la substance obtenue par Blumenfeld, ne peut être qu'un isomère de la cinchoméronazide et notamment IV ou V :

```
        H      O                 H      H
        |      ||                |      |
        C      C                 C      N
     //   \  /   \            //   \  /   \
   HC      C      NH        HC      C      C = O
    |      ||     |          |      ||     |
    N      C      C  O       N      C      NH
     \\  /   \  /             \\  /   \  /
        C      N                 C      C
(IV)    |      |         (V)     |      ||
        H      H                 H      O
```

Littérature : H. Weidel et E. Roithner, *Monatsh.*, 1896, t. 17, p. 174, 189. — A. Einhorn, *Lieb. Ann. Chem.*, 1897, t. 295, p. 192. — S. Gabriel et J. Colman, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 2836, 2843, 2244, 3847.

l'eau bouillante dans la proportion d'environ 1 g. dans 1,5 l. d'eau; la solution aqueuse a une couleur faiblement jaune, à chaud, et redevient incolore à froid, quand la plus grande partie de la cinchoméronazide (environ 3/4) se dépose sous la forme d'aiguilles très fines, incolores qui se groupent en rosettes.

La solution aqueuse de la cinchoméronazide possède un caractère acide; elle peut être titrée avec de la soude caustique, et de la phénolphtaléine comme indicateur, en se comportant comme une substance monoacide, ainsi que le font la phtal- et la quinolylhydrazide (4).

Analyse. — Subst., 69,6 mg. utilise 4,3 cm³ HONa *n*/10. — Trouvé : HONa, 24,82. — Calculé pour $C^7H^5O^2N^3$ (163,07) : HONa, 24,52.

La cinchoméronazide ne se condense pas avec les aldéhydes. Tous les essais que j'ai fait dans ce but se sont montrés vains, la substance initiale restant toujours inaltérée. Ce résultat négatif correspond parfaitement avec la formule donnée pour la cinchoméronazide.

Les essais pour préparer des dérivés méthylés de la cinchoméronazide n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Très probablement, les impédiments que j'ai supposés dans le cas analogue de la quinolylhydrazide, sont valables dans ce cas aussi (*loc. cit.*, p. 632).

Sel d'argent $C^7H^3O^2N^3Ag^2.2H^2O$. — On dissout la cinchoméronazide dans l'eau faiblement ammoniacale et on ajoute, à froid, en agitant constamment, un excès de NO^3Ag. De cette façon, on précipite une substance gélatineuse, de couleur jaune clair, qui avec le temps vire à l'orange. Pendant tout le temps que dure la précipitation, la filtration, le lavage et le séchage de ce sel, il est bon d'opérer à une lumière très faible, pour éviter son altération. Une fois ce sel séché, il garde sa couleur orange, même à la lumière directe du soleil et aussi quand on le cnauffe, — dans le vide, — à 110° C.

Ce sel est diargentique et retient deux molécules d'eau, qu'il perd par dessiccation dans l'appareil d'Abderhalden, dans le vide, à 110° C., sur le P^2O^5, durant 3-4 heures.

Analyses. — I. Subst., 0,1321 g.; Ag, 0,0689 g.; — II. Subst., 0,1906 g.; H^2O, 0,0160 g. — III. Subst., 8,66 mg.; N^2, 0,79 cm³ (corr. 0,7742 cm³) à 18° C. et 731,5 mm. — Trouvé : Ag 0/0, 52,15; H^2O 0/0, 8,39; N 0/0, 9,87. — Calculé pour $C^7H^3O^2N^3Ag^2.2H^2O$ (412,846) : Ag 0/0, 52,26; H^2O 0/0, 8,72; N 0/0, 10,18.

Après le séchage, ce sel a donné les résultats analytiques suivants :

Analyses. — I. Subst., 0,1102 g.; Ag, 0,0629. — II. Subst., 6,5 mg.; N^2, 0,65 cm³ (corr. 0,637 cm³) à 13° C. et 737,5 mm. — Trouvé : Ag 0/0, 57,07; N 0/0, 11,18. — Calculé pour $C^7H^3O^2N^3Ag^2$ (378,814) : Ag 0/0, 57,26; N 0/0, 11,15.

(4) G. Gheorghiu, *loc. cit.*, p. 636. — D. Radulescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 886.

En considérant le fait que la cinchoméronazide se comporte à la titration comme une substance monoacide, j'ai pensé que l'on pourrait obtenir, directement de la solution aqueuse, le sel monoargentique. Cette supposition n'a pas été confirmée, car les essais faits dans ce but ont conduit toujours au même sel diargentique.

Ce sel d'argent est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques habituels, mais il se dissout dans NO^3H, en précipitant par neutralisation avec de l'ammoniaque (5).

Dérivé diacétylé. — 1 g. de cinchoméronazide et 10 cm³ d'anhydride acétique fraîchement distillé sont portés à l'ébullition durant une demi-heure; on filtre à chaud, on distille, dans le vide, à sec et on reprend le résidu avec de l'ester acétique dans lequel il est assez soluble. Par l'évaporation lente de l'ester acétique, on obtient des cristaux aciculaires, incolores, qui fondent, sans changement de couleur, à 146°-147° C.

Analyses. — I. Subst., 0,1211 g.; CO^2, 0,2368 g.; H^2O, 0,0509. — II. Subst., 5,445 mg.; N^2, 0,84 cm³; (corr. 0,8232 cm³) à 16° C. et 745,5 mm. — Trouvé : C 0/0, 53,32; H 0/0, 4,67; N 0/0, 17,19. — Calculé pour $C^{11}H^9O^4N^3$ (247,102) : C 0/0, 53,41; H 0/0, 4,63; N 0/0, 17,00.

Ce dérivé diacétylique est complètement hydrolysé à l'ébullition durant 2 ou 3 heures, dans l'alcool. Le produit que l'on obtient ainsi est identique à la cinchoméronazide initiale ; il a le même point de fusion, la même épreuve du mélange et les mêmes résultats analytiques.

Cette hydrolyse par l'ébullition dans l'alcool est caractéristique pour tous les dérivés diacétyliques de ces hydrazides (phtal-, quinolyl- et cinchoméronazide).

Etude spectrographique de la cinchoméronazide.

Après ces recherches de nature purement chimique, l'étude spectrographique de la cinchoméronazide (6) est venue confirmer la formule proposée par Meyer et Mally et élucider le rôle de la position de l'atome d'azote du cycle pyridique.

(5) Pour la quinolylhydrazide je n'ai réussi à préparer que le sel monoargentique (*loc. cit.*, p. 637). En lui appliquant un procédé analogue à celui décrit plus haut pour la cinchoméronazide, j'ai pu obtenir le sel diargentique de la qninolylhydrazide, jaune orangé, très stable à la lumière.

Les essais faits dans le même but pour la phtalhydrazide, ne m'ont pas conduit au résultat désiré, car la phtalhydrazide se dissout très peu — à froid et à chaud — dans l'eau ammoniacale. En ajoutant NO^3Ag à la solution ammoniacale de la phtalhydrazide, on obtient — à froid — un précipité jaune, gélatineux, qui change très vite de couleur, passant dans un crême sale; à chaud, on obtient directement un précipité brun noir. Les données analytiques de ces deux précipités sont très variables. Donc, il n'est pas possible d'obtenir, de cette manière, le sel diargentique de la phtalhydrazide.

(6) Nous tenons à remercier ici tout particulièrement M. le professeur D. Radulescu, qui a aimablement mis à notre disposition le spectrographe et a consenti à ce que son assistant M. V. Alexa nous aidât à la détermination de la courbe d'extinction de la cinchoméronazide.

Cette étude a été faite en déterminant la courbe d'extinction de la cinchoméronazide dans l'ultra-violet et en la comparant avec celle du quinolyl- et de la phtal-hydrazide, ainsi qu'avec celle de la β-amino- et du sel de sodium de la β-nitro-phtalhydrazide (7).

De l'étude de la *fig. 1*, on peut voir assez clairement que l'allure de la courbe d'extinction de la cinchoméronazide est analogue à celle de la phtalhydrazide, avec la différence qu'elle est légèrement

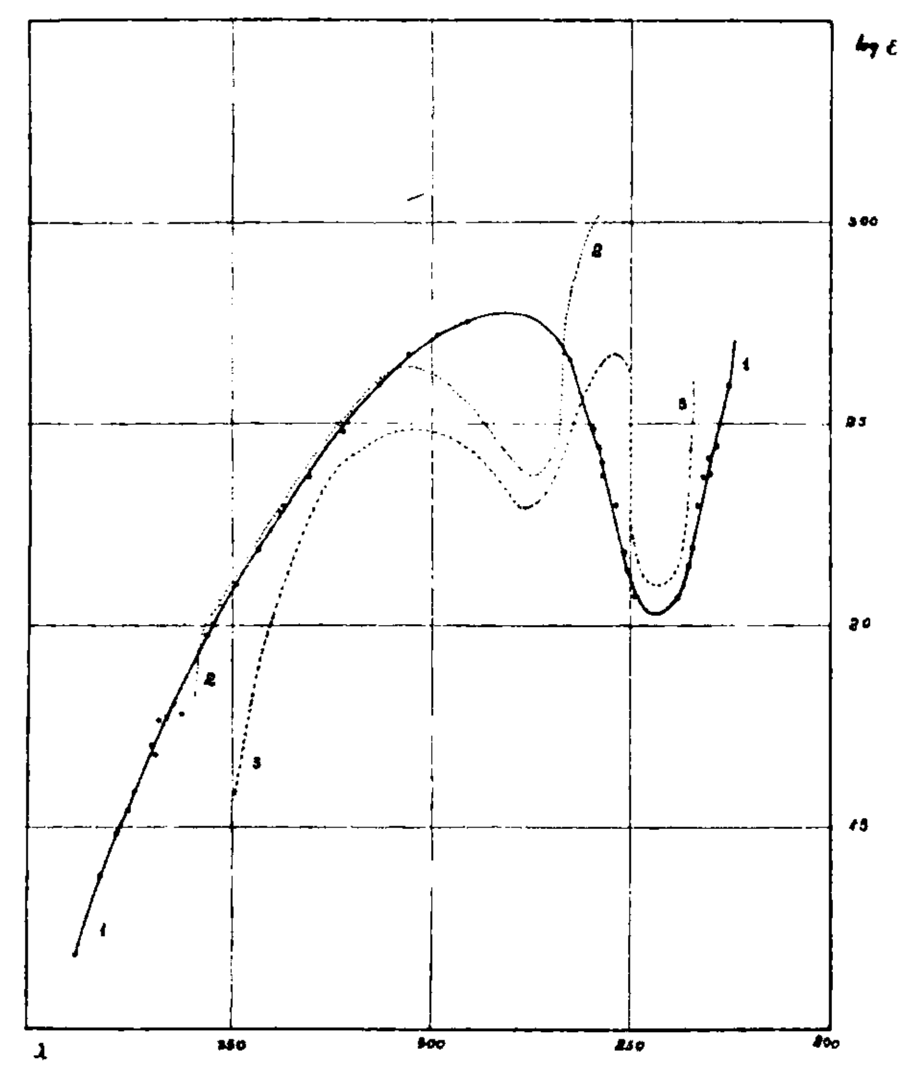


Fig. 1. — (1) Courbe de la cinchoméronazide. (2) Courbe de la phtalhydrazide. — (3) Courbe de la quinolylhydrazide.

déplacée vers l'ultra-violet. La position différente que l'atome d'azote occupe dans la molécule de la cinchoméronazide, par rapport à la position qu'il occupe dans la molécule de la quinolylhydrazide, se manifeste par un élargissement des bandes d'extinction, qui, maintenant, enveloppent complètement les courbes de la phtal- et de la quinolyl-hydrazide, ainsi que le retour à un seul maximum et minimum, tout comme dans le cas de la phtalhydrazide. Cet

(7) D. Radulescu et V. Alexa, *Bull. Soc. chim. Roumanie*, 1930, t. 3-4, p. 152; *Z. phys. Chem.*, 1930, t. 8 (B), p. 391-392.

effet d'élargissement des bandes d'extinction, résultant du remplacement d'un groupe méthynique par un atome d'azote, a été observé aussi par d'autres chercheurs (8) et il est en accord avec la théorie des résonateurs d'absorption des chromophores organiques, développée par D. Radulescu et ses collaborateurs (9).

De l'étude de la *fig. 2*, on peut constater que l'aspect de la

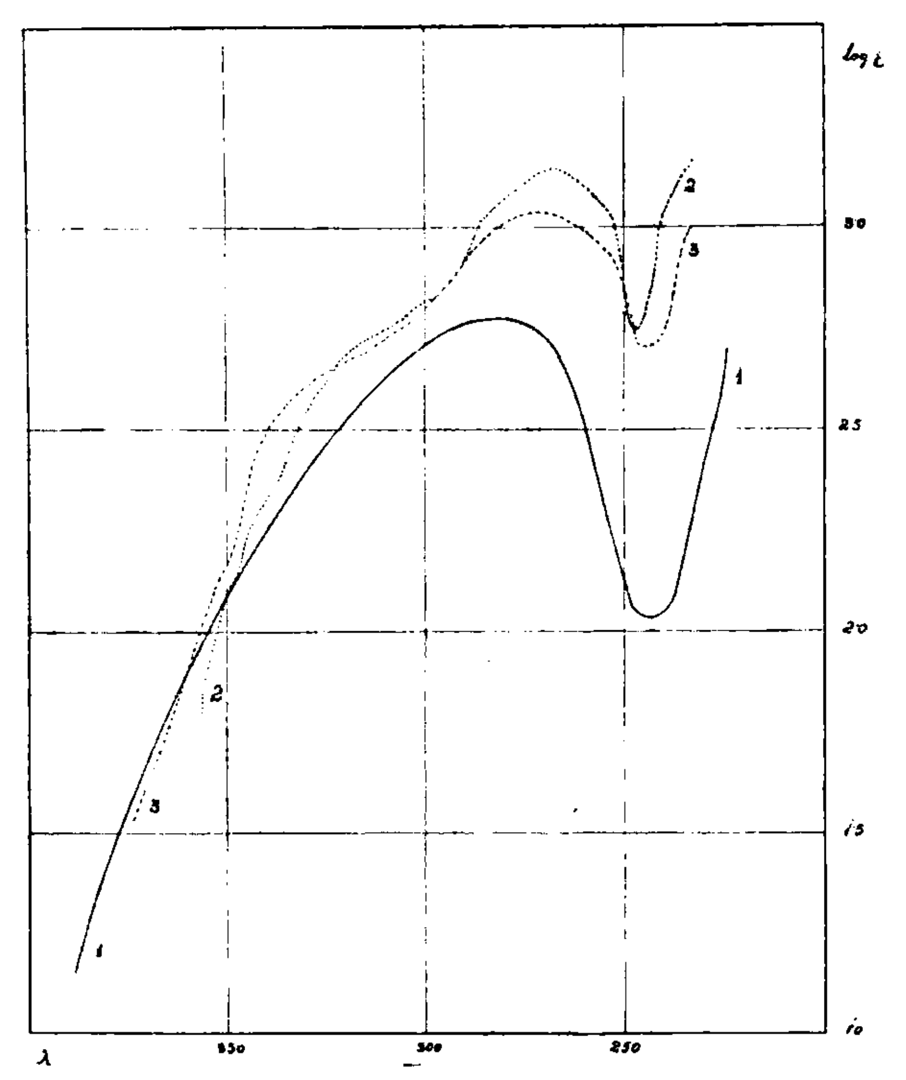


Fig. 2. — (1) Courbe de la cinchoméronazide. — (2) Courbe de la β-aminophtalhydrazide. — (3) Courbe du sel de sodium de la β-nitro-phtalhydrazide.

courbe d'extinction de la ciochoméronazide n'est pas sensiblement différente de celle de la β-amino- et du sel de sodium de la β-nitro-phtalhydrazide, qui ont greffées en β les groupements NH^2 et NO^2.

Cette constatation a été faite aussi dans le cas de la quinolylhydrazide en comparant avec l'α-amino- et le sel de sodium de l'α-nitro-phtal-hydrazide (10).

(8) D. Radulescu et V. Alexa, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 2230, et suivantes.

(9) D. Radulescu, *Z. phys. Chem.*, 1930, t. 8 (B), p. 365-402; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 2223-2250.

(10) G. Gheorghiu, *loc. cit.*, p. 638.

Donc, on maintient la même conclusion et notamment : « l'allure des courbes d'extinction de ces hydrazides (la quinolyl- et la cinchoméronazide, en comparaison avec la phtalhydrazide, l'α-, respectivement la β-NH^2- et NO^2-phtalhydrazide) n'est pas trop influencée par le fait qu'un groupement méthynique du cycle benzénique de la phtalhydrazide est remplacé par un atome d'azote, ou qu'un atome d'hydrogène de ce groupement méthynique est substitué par un groupement NH^2 ou NO^2. »

Evidemment, on peut sur ces courbes observer de petites variations, mais celles-ci ne peuvent modifier l'allure générale de la courbe initiale.

Pour que cette conclusion apparaisse plus évidente, je donne un tableau des maxima et des minima de ces courbes. (Tableau I).

L'étude spectrographique a été faite en me servant des mêmes appareils et de la même formule que dans le travail précédent.

J'ai utilisé une solution aqueuse, *n*/1000, de cinchoméronazide.

Le tableau II comprend des données numériques se rapportant à la courbe d'extinction de la cinchoméronazide.

TABLEAU I.

	Maximnm		Maximum	
	λ	log. ε	λ	log. ε
1. Quinolylhydrazide	255	2.67	277	2.30
	305	2.48	245	2.14
2. Phtalhydrazide	305	2.63	275	2.34
3. Cinchoméronazide	280	2.78	243	2.03
4. β-NO^2-phtalhydrazide	272	3.04	244	2.60
5. β-NH^2-phtalhydrazide	268	3.14	247	2.65

TABLEAU II.

λ	log. ε	λ	log. ε	λ	log. ε	λ	log. ε	λ	log. ε
226	2.60	238	2.08	265	2.67	337	2.28	369	1.68
228	2.49	249.5	2.08	299	2.72	338	2.30	370	1.70
229.5	2.45	253	2.28	306	2.67	344	2.19	375	1.59
231	2.38	254	2.30	314	2.60	349	2.11	376	1.54
232	2.37	255	2.37	320	2.45	352	2.07	378	1.48
232.5	2.28	257	2.42	326	2.49	355	2.00	382	1.38
233	2.30	258.5	2.45	331	2.38	356	1.98	388	1.18
335.5	2.19	260	2.49	331	2.42	365	1.81		
236	2.15	262	2.60	355	2.37	366	1.77		

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie).

N° 15. — Sur quelques complexes argentiazotés et zinclazotés; par A. TAMISIER.

(16.11.1932.)

COMPLEXES ARGENTIAZOTÉS.

Dans la première partie du présent travail, nous avons étudié les complexes imparfaits dérivés de l'argent. Ces complexes sont incolores, nous ne pouvons donc poursuivre leur étude par la méthode spectrophotométrique. Nous avons laissé de côté la méthode des variations continues, pour employer un autre mode d'investigation

basé sur la mesure de la concentration d'un des constituants à l'équilibre.

Nous avons opéré sur les complexes argentiques donnés par le chlorure d'argent avec la méthylamine, la propylamine, l'allylamine et l'éthanolamine pour la série aliphatique; avec la pyridine pour la série hétérocyclique.

Nous avons utilisé la méthode des solubilités. Sa description se trouve exposée dans les traités de chimie physique. Disons seulement qu'elle consiste à mesurer la solubilité d'un sel peu soluble dans des solutions basiques à diverses concentrations.

La technique de cette méthode est très simple. On introduit une quantité convenable de sel d'argent (le chlorure) récemment préparé (séché et conservé à l'abri de la lumière) dans des solutions basiques de titre connu, contenues dans des flacons noirs. L'équilibre établi (5 h. environ), on filtre et on précipite ClAg d'une partie du filtrat, par l'acide nitrique; le précipité obtenu est filtré sur un creuset de Gooch, lavé, séché et pesé. On rapporte ensuite la solubilité ainsi trouvée à 1000 cm^3 de solution.

Un calcul simple permet ensuite de passer à la constante d'équilibre, l'équation de formation étant connue. Dans le cas des complexes argentiques, le complexe est toujours constitué par deux molécules de base et un atome d'argent. Cette hypothèse est justifiée par les résultats obtenus par d'autres auteurs et la concordance des valeurs que nous avons trouvée pour la constante d'équilibre dans une même série de déterminations (se rapportant à une amine donnée).

Soit la réaction :

$$2 \text{ amine} + \text{halog Ag} \rightleftarrows [\text{Ag (amine)}^2] \text{ halog.}$$

Nous avons les relations suivantes :

$$C_{Ag} . C^2_{amine} = K.Z \text{ (Loi d'action de masse)}$$
$$C_{Ag} . C_{halog} = \varepsilon^2 \text{ (Produit de solubilité)}$$
$$C_{Ag} + Z = C_{halog} = S \text{ (Solubilité)}$$
$$C_{amine} + 2Z = E \text{ (Répartition de l'amine)}$$

Dans lesquelles : C_{amine}, C_{Ag}, $C_{halog.}$, Z sont respectivement les concentrations en amine, ions argent, ions halogène et complexe; S est la solubilité du sel haloïde d'argent en mol-g. par litre dans une solution aqueuse renfermant E mol.-g. par litre d'amine, K représente la constante d'équilibre et ε^2 le produit de solubilité du sel d'argent.

Tous calculs faits, on trouve :

$$K = \frac{\varepsilon^2 \left[E - 2\left(S - \frac{\varepsilon^2}{S}\right) \right]^2}{S^2 - \varepsilon^2}$$

Cette expression se simplifie de la manière suivante :

$$K = \frac{\varepsilon^2 [E - 2S]^2}{S^2}$$

Les valeurs de ε^2/S et ε^2 étant respectivement négligeables devant les termes S et S^2.

Nous avons pris pour le produit de solubilité du chlorure d'argent la valeur :
$\varepsilon^2 = 0{,}9.10^{-10}$ (1). Voici les résultats obtenus :

Complexes obtenus avec :	E	S	Valeurs de K_{16}	K_{16}
$CH^3.NH^2$	0,74	$2{,}18.10^{-2}$	$0{,}9.10^{-7}$	$1{,}05.10^{-7}$
	1,00	$2{,}55.10^{-2}$	$1{,}2.10^{-7}$	
$C^3H^7.NH^2$	1,45	$8.03.10^{-3}$	$2{,}05.10^{-8}$	$2{,}11.10^{-8}$
	0,72	$4{,}10.10^{-3}$	$2{,}17.10^{-8}$	
$C^3H^5.NH^2$	1,30	$4.39.10^{-3}$	$6{,}8.10^{-8}$	$6{,}8.10^{-8}$
$C^2H^4.OH.NH^2$	1,01	$3{,}18.10^{-3}$	$7{,}8.10^{-8}$	$8{,}1.10^{-8}$
	0,50	$1{,}54.10^{-3}$	$8{,}5.10^{-8}$	
C^5H^5N	1,40	$0{,}21.10^{-3}$	$3{,}97.10^{-5}$	$3{,}76.10^{-5}$
	4,46	$0{,}73.10^{-3}$	$3{,}49.10^{-5}$	

Dans le tableau suivant, nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs :

Complexe dérivant de	K pour Cl [Ag(amine)²]	K pour HO [Ag(amine)²]
NH^3	$2{,}75.10^{-8}$ (2)	$4{,}5.10^{-8}$ (3)
$CH^3.NH^2$	$10{,}5.10^{-8}$	$15{,}0.10^{-8}$ (3)
$(CH^3.NH^2)^2$	$1{,}45.10^{-8}$ (2)	
$C^2H^5.NH^2$	$1{,}75.10^{-8}$	$4{,}5.10^{-8}$ (3)
$C^3H^7.NH^2$	$2{,}11.10^{-8}$	
$C^3H^5.NH^2$	$6{,}8.10^{-8}$	
$HO.C^2H^4.NH^2$	$8{,}1.10^{-8}$	
C^5H^5N	$3{,}76.10^{-5}$	

Nous voyons que, sauf pour la méthylamine (groupe des amines aliphatiques primaires saturées) qui occupe une place à part, la stabilité des différents complexes fournis par les amines primaires saturées de la série aliphatiquc est sensiblement la même, aussi bien pour la série des chlorures que pour la série des hydroxydes. Pour la première de ces séries les valeurs se groupent autour de la valeur moyenne 2.10^{-8}, pour la deuxième les valeurs obtenues pour NH^3 et $C^2H^5.NH^2$ sont identiques ($4{,}5.10^{-8}$).

Le résultat exceptionnel obtenu pour le chlorure argentidiméthylamminique est contrôlé par la valeur de K de la base correspondante. Nous n'avons pas pu expliquer cette anomalie.

La comparaison des chiffres trouvés pour la propylamine et l'allylamine (ces deux amines sont en C^3) permet d'affirmer que la double liaison abaisse la stabilité du complexe.

La présence d'une fonction alcoolique (éthanolamine) produit le même effet, avec une intensité légèrement plus lorte.

Enfin la pyridine donne un complexe beaucoup moins stable que ceux dérivant des autres amines étudiées ; l'influence du cycle hétérogène est très nette ; ce fait est à rapprocher de celui que nous avons observé pour les complexes cuivriques.

Conclusions. — En résumé, les argentiammines renferment deux molécules de base pour un atome d'argent. Au sujet de la stabilité

(1) P. Job, *Annales de Chimie*, 1928 (10), t. 9, p. 173.
(2) P. Job, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 442 et 1805.
(3) Euler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 1854.

de ces complexes, en comparant nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs, on peut conclure avec P. Job que les amines primaires saturées de la série grasse donnent des complexes qui ont tous sensiblement la même stabilité. Toutefois nous avons montré que la méthylamine fait exception. Ces conclusions sont à rapprocher de celles formulées par Euler à propos des hydroxydes argentiammines correspondants.

Nous avons également montré que la présence d'une double liaison ou d'une fonction alcoolique dans la molécule d'une amine primaire abaisse la stabilité du complexe argentique formé.

L'influence de l'azote d'un noyau pyridique est très grande, la stabilité est fortement abaissée. Il est à remarquer que la pyridine joue dans les complexes argentiques le même rôle que dans les complexes cuivriques.

COMPLEXES ZINCIAZOTÉS.

L'hydroxyde de zinc se dissout dans les solutions de bases minérales et organiques. Il est bien connu que ces deux phénomènes diffèrent nettement l'un de l'autre. Les bases minérales donnent des zincates et l'ammoniac, ainsi que les amines primaires de la série grasse, conduit à la formation de zinciammines.

Comme pour le cuivre et l'argent, nous nous sommes proposé de déterminer la composition et la stabilité des zinciammines formées avec les bases azotées en solution aqueuse.

Ion zinciammonique.

Détermination de la formule. — Cette détermination a été entreprise par Dawson et Mac Crae, à l'aide de la méthode des coefficients de partage (4), les résultats obtenus par ces auteurs nous paraissent manquer de netteté, aussi avons-nous repris quelques déterminations à ce sujet.

Nous rappelons que dans le cas actuel, la méthode des coefficients de partage consiste à mesurer la concentration des molécules d'ammoniac dans une solution aqueuse de complexe zinciammonique, en agitant cette solution avec du chloroforme et en dosant l'ammoniac dans ce dissolvant.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus (les concentrations des différents réactifs étant exprimées en mol.-g. par litre).

Concentrations en $(NO^3)^2Zn$	Concentrations NH^3 couche aqueuse	Concentrations NH^3 couche $CHCl^3$	Concentrations NH^3 libre sol. aq.	Molécule de NH^3 combiné	Formules
0,1	0,77	0,015	0,396	0,374	$[Zn(NH^3)^{3,7}]^{++}$
0,05	0,86	0,024	0,652	0,208	$[Zn(NH^3)^{4,1}]^{++}$
0,025	0,90	0,030	0,79	0,110	$[Zn(NH^3)^{4,4}]^{++}$

L'examen de ces chiffres semble montrer que l'indice de coordination du zinc augmente lorsque la concentration en ammoniac

(4) DAWSON et MAC CRAE, *J. Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 1239.

devient elle-même plus grande. Nous verrous plus loin ce qu'il faut penser de ces résultats.

Essai de détermination de la stabilité de l'ion zinciammonique. — Les mesures de solubilité d'un corps peu soluble $(HO)^2Zn$ dans les liqueurs ammoniacales, permettent, comme nous l'avons vu, de calculer la constante de dissociation, c'est-à-dire la stabilité de l'ion zinciammonique.

Le nombre de molécules d'ammoniac fixées par atome de zinc, oscillant autour de 4, admettons momentanément que la formule du complexe corresponde exactement à une tétrammine et effectuons à l'aide de cette hypothèse le calcul qui permet de relier la solubilité S de $(HO)^2Zn$ dans une liqueur ammoniacale de concentration E, à la constante de dissociation K du complexe. On trouve facilement :

$$K = \frac{\varepsilon^3[E - 4S]^4}{4S^3}$$

ε^3 est le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc.

La littérature fournit plusieurs valeurs fort différentes pour cette constante, nous avons renoncé à faire une discrimination. Au lieu d'étudier K dans la relation ci-dessus, nous ferons rentrer ε^3 dans la constante et nous calculerons la grandeur : $4\,K/\varepsilon^3$.

Des mesures de solubilité de l'hydroxyde de zinc, dans les liqueurs ammoniacales ont été effectuées antérieurement par Hertz (5). La constitution de l'hydroxyde n'est pas donnée. Néanmoins à l'aide des solubilités ainsi déterminées par Hertz et de la formule établie, nous avons effectué le calcul de $4\,K/\varepsilon^3$.

Les résultats de ce calcul montrent que les valeurs obtenues pour $4\,K/\varepsilon^3$ ne concordent pas entre elles et diminuent progressivement lorsque E augmente.

Ces résultats peuvent être interprétés de deux façons différentes :

1° Ou bien l'hydroxyde utilisé par Hertz n'est pas l'hydroxyde normal $(HO)^2Zn$;

2° Ou bien plusieurs complexes prennent simultanément naissance en solution.

Dans le but de vérifier l'exactitude de la première hypothèse, nous avons repris quelques mesures de solubilité dans les liqueurs ammoniacales, d'un hydroxyde dont la constitution est bien connue.

Cet hydroxyde correspond à la forme normale $(HO)^2Zn$.

Les mesures que nous avons effectuées conduisent aux chiffres suivants (le zinc était dosé à l'état de $P^2O^7Zn^2$) :

E	S	$4\,K/\varepsilon^3$
0,485	0,0201	47312
0,500	0,0226	39184
1,020	0,0777	8608

L'examen de ce tableau accuse une diminution continue du rapport $4\,K/\varepsilon^3$ lorsque la concentration en ammoniac augmente. La marche de ce rapport a lieu dans le même sens que celui calculé

(5) Hertz, *Z. anorg. Chem.*, 1902, t. 30, p. 280.

avec les données de Hertz. Nous avons donc acquis la certitude que la variation de $4K/\varepsilon^3$ provient en réalité du changement de la valence de coordination du zinc, lorsque la concentration en ammoniac varie et que par suite les conditions d'équilibre sont changées; ce résultat est bien mis en évidence par nos mesures antérieures de coefficients de partage. La conclusion à laquelle nous sommes arrivés n'est point pour nous étonner, car l'indice de coordination d'un métal tel que le zinc, dont les solutions sont le siège d'équilibres très mobiles, n'est pas nécessairement invariable. L'invariabilité de l'indice de coordination peut être considérée comme une conséquence de la contrainte chimique. Ce n'est pas le cas des sels zinciques, qui ne forment des complexes qu'à la faveur d'équilibres très mobiles correspondant à la stabilité maximum des systèmes dissous. Il est donc probable qu'une solution ammoniacale de sel de zinc renferme plusieurs complexes que prévoit la théorie de Werner, ces complexes sont en équilibre les uns avec les autres. Mais si l'on modifie les concentrations en ammoniac, il est possible de prévoir des zones de concentrations où l'un de ces complexes existe seul à l'exclusion des autres, ou tout au moins prend naissance en plus grande proportion par rapport aux autres,

La détermination de la constitution et de la stabilité de ces complexes repose sur l'application de la loi d'action de masse. Cette loi ne peut être appliquée que si l'on connaît la constitution du complexe formé dans la phase solution. Comme il s'agit précisément de déterminer cette constitution, il faudra faire a priori différentes hypothèses à son sujet, et ne conserver, parmi ces hypothèses, que celles qui concordent avec les faits. Ces hypothèses portent sur le nombre de molécules d'ammoniac fixées par atome de zinc.

Nous examinerons les cas suivants :

$$Zn^{++} + 2NH^3 \rightleftarrows [Zn(NH^3)^2]^{++} \quad (1)$$

$$Zn^{++} + 4NH^3 \rightleftarrows [Zn(NH^3)^4]^{++} \quad (2)$$

Au point de vue expérimental, le problème se ramène à des mesures de solubilité d'un composé peu soluble du zinc dans des liqueurs ammoniacales de diverses concentrations. Comme ce travail exige un assez grand nombre de déterminations, il est préférable de substituer à l'hydroxyde de zinc, dosé par un procédé pondéral, long, un autre composé zincique, dont le dosage à l'équilibre soit possible par une méthode volumétrique, rapide. Nous avons choisi l'oxalate de zinc.

Le calcul de la constante de dissociation correspondant aux deux possibilités précédentes est conduit comme d'habitude. On trouve :

$$K_2 = \frac{\varepsilon^2[E - 2S]^2}{S^2}$$

$$K_4 = \frac{\varepsilon^2[E - 4S]^4}{S^2}$$

L'oxalate de zinc utilisé était préparé en milieu acide et correspondait à la formule : $C^2O^4Zn.2H^2O$ signalée par la littérature.

Les mesures de solubilité étaient effectuées par la méthode ordinaire à la température de 19°. L'équilibre est atteint au bout de trois jours environ. On vérifie ce fait en dosant l'ion C^2O^4 au bout de temps croissants dans les solutions claires.

Le dosage de l'ion C^2O^4 est très simple. Un certain volume de liqueur filtrée — pour éliminer l'oxalate de zinc en suspension — est additionné de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chauffe à 60° et titre par le permanganate décinormal ou centi-normal suivant les cas.

Pour le produit de solubilité (6) de l'oxalate de zinc, nous avons pris la valeur :

$$\varepsilon^2 = 1,35.10^{-9} \text{ déterminée à } 18°.$$

Résultats et discussion des résultats. — Rappelons que, pour reconnaître la présence d'une ammine donnée existant seule dans un certain intervalle de concentration en ammoniac, il faut que l'une des grandeurs K_2 ou K_4 conserve une valeur constante dans l'intervalle considéré. Les nombres obtenus pour K_2 présentent entre eux, comme nous le verrons, des écarts assez faibles comparativement à ceux qui correspondent à K_4. Pour que K_2 puisse être considéré comme constant, il faut que les écarts des diverses valeurs de K_2 ne dépassent pas les limites des erreurs expérimentales. On est donc amené à évaluer l'erreur relative commise sur K_2. Nous ferons également ce calcul pour K_4. Dans les deux séries de calculs, nous considérons ε^2 comme constant, puisqu'il ne résulte pas de nos expériences. Pour simplifier, nous prendrons seulement S comme variable, l'erreur maximum commise sur ce terme est environ de 1/50.

Les erreurs relatives : $\frac{dK_2}{K_2}$ et $\frac{dK_4}{K_4}$

sont respectivement :

$$\frac{dK_2}{K_2} = \frac{4dS}{E - 2S} + \frac{2dS}{S} \qquad \frac{dK_4}{K_4} = \frac{16dS}{E - 2S} + \frac{2dS}{S}$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

E	S	$(K_2 \pm dK_2).10^7$	$(K_4 \pm dK_4).10^8$
2,28	0,226	0,88 ± 0,04	4,3 ± 0,39
0,50	0,040	1,5 ± 0,06	2 ± 0,15
0,166	0,0107	2,4 ± 0,11	0,26 ± 0,017
0,096	0,006	2,65 ± 0,12	0,09 ± 0,006
0,049	0,0028	3,35 ± 0,15	0,11 ± 0,006
0,039	0,0018	5,1 ± 0,22	0,043 ± 0,0025
0,022	0,0008	8,6 ± 0,34	0,027 ± 0,0014

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de K_2, quoique relativement peu éloignées les unes des autres, comparativement aux valeurs de K_4, présentent entre elles des écarts toujours plus

(6) KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem.*, 1908, t. 64, p. 165.

grands ou à peine égaux aux erreurs permises par l'imprécision de la méthode. Les écarts entre les diverses valeurs de K_4 sont encore plus grands.

On déduit de ce qui précède que, dans l'intervalle des concentrations en ammoniac expérimenté, la dissolution de l'oxalate de zinc donne lieu à la formation de plusieurs complexes, probablement ceux qui contiennent 2 et 4 molécules d'ammoniac par atome de zinc.

Ion zinciméthylamminique.

Nous avons essayé d'étendre à d'autres amines ce qui vient d'être fait pour l'ammoniac. Nous avons choisi d'abord le terme immédiatement supérieur, c'est-à-dire la méthylamine. (Avant d'effectuer les essais qui vont suivre, nous nous sommes assurés que la présence de la méthylamine ne modifiait pas l'exactitude du dosage de l'oxalate par le permanganate). Voici les résultats obtenus :

E	S	$(K_2 \pm dK_2).10^7$	$(K_4 \pm dK_4).10^8$
0,380	0,02	4 ± 0,2	2,8 ± 0,17
0,306	0,014	5 ± 0,23	2,7 ± 0,15
0,228	0,010	5,8 ± 0,25	1,7 ± 0,09
0,161	0,0065	7 ± 0,3	0,67 ± 0,03
0,072	0,0022	15 ± 0,6	0,47 ± 0,023

Ce tableau met en évidence une variation continue de la valeur de K_2. La formation du composé à deux molécules de méthylamine n'a pas lieu dans l'intervalle de concentration étudié. En ce qui concerne K_4, les deux premières valeurs concordent bien. Cependant il ne faut pas exagérer l'importance de cette constatation, les concentrations en amine qui correspondent à ces deux valeurs étant assez rapprochées. Nous expliquons les résultats précédents en admettant la formation de plusieurs complexes, probablement à deux et quatre molécules de méthylamine par atome de zinc.

Comparaison avec les résultats obtenus avec l'ammoniac. — Les valeurs de K_4 aussi bien que celles de K_2, éprouvent une augmentation, lorsqu'on passe de l'ammoniac à la méthylamine, pour des concentrations moléculaires voisines de ces réactifs. Ce fait semble bien prouver une diminution de la stabilité des complexes existant en solution, quand on passe d'une amine au terme supérieur.

Ion zinciproplylamminique.

Nous avons étudié un terme supérieur des amines primaires : la propylamine. Les dosages de zinc n'ont pas été effectués au permanganate. La propylamine subit elle-même une oxydation dans les conditions opératoires du dosage. Le métal a été dosé à l'état de ZnO. Nous avons effectué les deux essais suivants :

E	S	$K_2.10^6$	$K_4.10^7$
0,77	0,0178	2,3	10
0,35	0,0056	4,9	6,5

Les valeurs obtenues pour K_2 et pour K_4 sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour que le calcul de l'erreur soit superflu.

Ici encore la même remarque faite à propos de la méthylamine s'impose. On voit également que l'augmentation du poids moléculaire de l'amine entrant dans le complexe diminue la stabilité de ce dernier.

Résumé et Conclusions. — En résumé, nos déterminations de coefficients de partage et de solubilité nous conduisent à penser que les solutions ammoniacales de sels de zinc contiennent plusieurs complexes. Ces complexes renferment probablement, suivant les concentrations en ammoniac, 2 ou 4 molécules de ce réactif par atome de métal.

Les observations faites à propos du dérivé ammoniacal — en ce qui concerne l'obtention probable de divers composés amminés, suivant les concentrations en base — s'appliquent encore aux composés obtenus avec la méthylamine et la propylamine.

Quoique nos déterminations ne nous aient pas permis d'évaluer les constantes de dissociations des complexes, on peut dire cependant que la stabilité des complexes zinciazotés diminue lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines combinées au zinc augmente.

Résumé et Conclusions générales.

1° Nous avons montré que les argentiammines renferment deux molécules de base pour un atome d'argent. En ce qui concerne la stabilité de ces complexes, en comparant nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs, on peut conclure avec P. Job que les amines primaires saturées de la série aliphatique donnent avec les sels argentiques des complexes qui ont tous sensiblement la même stabilité. Toutefois, nous avons prouvé que la méthylamine fait exception. Ces conclusions sont à rapprocher de celles formulées par Euler à propos des hydroxydes argentidiammines correspondants.

Nous avons également montré que la présence d'une double liaison ou d'une fonction alcoolique dans la molécule d'une amine primaire abaisse la stabilité du complexe engendré.

L'influence de l'azote d'un noyau pyridique est très grande, la stabilité du complexe est fortement abaissée. Il est à remarquer que la pyridine joue dans les complexes argentiques un rôle analogue à celui qu'elle joue dans les complexes cuivriques.

Voici les chiffres obtenus :

Complexe formé avec	K
$CH^3.NH^2$	$1,05.10^{-7}$
$C^3H^7.NH^2$	$2,11.10^{-8}$
$C^3H^5.NH^2$	$6,8.10^{-8}$
$HO.C^2H^4.NH^2$	$8,1.10^{-8}$
C^5H^5N	$3,76.10^{-5}$

2° Nous avons montré par des mesures de coefficients de partage et de solubilité que la dissolution des sels de zinc dans les liqueurs ammoniacales s'effectue en donnant plusieurs complexes.

Les solutions obtenues renferment probablement, suivant les concentrations en ammoniac, des mélanges, à proportions variables, de complexes à 2 et à 4 molécules de NH^3 par atome de métal.

Les observations faites à propos du dérivé ammoniacal — en ce qui concerne l'obtention probable de divers composés amminés suivant les concentrations en base azotée — s'appliquent encore aux composés dérivant de la méthylamine et de la propylamine. Les déterminations que nous avons effectuées ne sauraient nous permettre de fixer les stabilités de chaque ammine. On peut dire cependant que la stabilité des complexes zinciazotés, donnés par les amines primaires saturées de la série grasse, diminue lorsque la chaîne hydrocarbonée s'allonge.

(Faculté des Sciences de Lyon, Laboratoire de Chimie Générale.)

N° 16. — Sur le sulfure de thorium ; par M. PICON.

(22.11.1932.)

Le sulfure de thorium a été signalé en 1829, par Berzélius (1) dans l'action du soufre ou de l'acide sulfhydrique sur le thorium. Le même procédé appliqué par Nilson (2), puis par von Wartenberg (3) a fourni à ces savants un composé contenant près de 10 0/0 d'oxyde. Moissan (4), en 1896, indiqua un mode de formation en faisant agir du soufre en vapeur sur le carbure de thorium.

En utilisant l'action du sulfure de carbone sur la thorine, au rouge blanc et en présence d'hydrogène, Chydenius (5), Krüss (6), von Siemens et Halske (7) ont obtenu un produit contenant comme impureté soit de l'oxygène, soit du carbone ; les derniers auteurs, dans un brevet, préconisent de modifier ce procédé en remplaçant l'hydrogène par l'acide sulfhydrique.

Quelques chimistes ont employé à chaud l'hydrogène sulfuré et le chlorure de thorium ou un mélange de ce sel avec des chlorures alcalins. Les produits ainsi préparés par Krüss et Volck (8), Duboin (9), Kunheim (10), sont souillés d'oxysulfure provenant de l'oxychlorure contenu comme impureté dans le chlorure. Le dérivé oxygéné pourrait être éliminé, d'après Duboin, au moyen d'un tamis.

(1) Berzélius, *Pogg. Ann.*, 1829, t. 16, p. 385.
(2) Nilson, *Oefvers Akad. Förh*, 1882, t. 39, p. 7 ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1882, t. 15, p. 2537.
(3) Von Wartenberg *Z. Electrochem.*, 1909, t. 15, p. 866.
(4) Moissan et Etard, *C. R.*, 1896, t. 122, p. 573.
(5) Chydenius, *Pogg. Ann.*, 1863, t. 119, p. 43.
(6) Krüss, *Z. anorg. Chem.*, 1894, t. 6, p. 52.
(7) Von Siemens et Halske, Brevet allemand 187546 : 1906.
(8) Krüss et Volck *Z. anorg. Chem.*, 1893, t. 5, p. 75; 1894, t. 6, p. 49.
(9) Duboin, *Ann. chim. phys.* (8), 1909, t. 17, p. 357.
(10) Kunheim, Brevet allemand 201894, 1907.

Ce dernier auteur est le seul ayant donné des résultats satisfaisants pour le dosage des deux éléments constitutifs du sulfure; mais il n'a indiqué comme propriétés que l'aspect brun du composé et une densité de 6,7. Par contre, Chydenius, en utilisant un produit impur, a examiné quelques réactions de ce corps. D'après lui, la couleur est noire, la densité est 8,29.

La méthode de préparation des sulfures réfractaires, que nous avons décrite (12) pour les dérivés des terres rares, s'applique également dans le cas du thorium. Elle consiste à traiter l'oxyde placé dans une nacelle de graphite par un courant d'acide sulfhydrique; la chauffe est effectuée dans un four à résistance de carbone étanche aux gaz et pouvant atteindre 3000°. Avec la thorine, la température nécessaire pour obtenir une transformation totale est seulement de 1600°. On commence par chauffer pendant 1 heure à 1200°, température à laquelle la réaction s'effectue presque complètement, puis on porte à 1600° pendant 30 minutes ; la substance fond et ce n'est que lorsqu'elle a pris ce dernier état que le composé ne contient plus d'oxygène.

Les résultats analytiques sont les suivants :

Trouvé : Thorium : 79,09-78,87: ; Soufre : 21,65-21,3.

Théorie pour S^2Th, Th : 78,36 ; S : 21,64.

Le sulfure de thorium pur se présente avec l'aspect d'un composé solide noir présentant au microscope un aspect vitreux, les parties transparentes possédant une teinte bois acajou. Nous avons très rarement rencontré quelques facettes brillantes à forme pentagonale avec des angles nettement tracés. La poudre a une couleur gris brun.

La densité à 0°, déterminée dans le tétrachlorure de carbone et sur le produit finement pulvérisé, est $d_0^0 = 7{,}234$; (Un gros morceau de sulfure fondu dans le vide à 2000° possédait avant pulvérisation une densité de 7,181). Cette valeur diffère nettement des chiffres trouvés antérieurement par Chydenius, Dnboin et von Wartenberg.

L'action de la chaleur dans le vide a été examinée au moyen du four à résistance de carbone que nous avons décrit en collaboration avec M. Lebeau (13) et qui permet d'atteindre 2300° dans un vide voisin du millième de mm. de mercure.

Bien que le corps soit à l'état fondu après sa préparation à 1600°, on constate que, s'il est pur et chauffé dans le vide sur le graphite, la fusion ne s'effectue qu'à 1925° ± 25°. C'est également à cette température que l'on commence à remarquer une très légère volatilisation. Même à 2000°, celle-ci reste faible et la perte de poids après 1 heure dans le vide cathodique est de 3,7 0/0. A cette dernière température, on ne peut constater ni désulfuration, ni carburation. Ce sulfure est donc particulièrement stable, au moins jusqu'à la température de 2000° où il est légèrement volatil. En outre, il ne dissout pas de graphite et reste totalement exempt de carbone.

(12) Picon, *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. 49, p. 703.
(13) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1151.

En effectuant des chauffes sur le graphite à plus haute température, dans des atmosphères d'azote ou d'hydrogène, on peut cependant arriver à le désulfurer et à le carburer, par exemple, en atteignant 2800°. Après 30 minutes dans l'hydrogène, la désulfuration est d'un tiers mais la perte de poids seulement de 3 0/0, car le résidu a dissous 14,4 0/0 de graphite et s'est carburé. Sous l'action de l'eau, dans le vide, il dégage, en effet, de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène dans des proportions très voisines de celles qui ont été indiquées par Lebeau et Damiens (14) pour le carbure C^2Th.

Dans l'azote, après 30 minutes à 2800°, la désulfuration est complète ainsi que la carburation. La perte de poids est de 25 0/0, le résidu contient, en outre, 5,62 0/0 de graphite dissous. Sous l'action de l'eau, il dégage 51 cm³ de gaz par g., constitués par 16 0/0 de carbures acétyléniques, 10 0/0 de carbures éthyléniques, 74 0/0 d'hydrogène et de carbures saturés. Ces chiffres sont analogues à ceux que Lebeau et Damiens (14) ont trouvé avec le carbure C^2Th.

Le chlore sec réagit à partir de 250°; mais, après 1 h. 1/2 à cette température, la transformation en chlorure est encore incomplète. Le brome, n'a pas d'action à froid même en présence d'air sec; avec de l'eau il se forme rapidement du bromure et du sulfate. La réaction est intégrale et peut servir à doser le soufre dans ce sulfure. Toutefois, pour augmenter encore la rapidité de l'oxydation, on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique.

L'oxygène fournit, très lentement, à partir de 400°, de l'anhydride sulfureux; à 500° la transformation atteint 90 0/0 du produit après 1 heure. On note également la présence de traces de sulfate dès 400°.

La vapeur de soufre ne donne pas lieu à la production de persulfure à 400, 600 ou 800°.

L'eau est sans action à la température ordinaire, elle commence à réagir à 200°. Il se forme de l'oxyde de thorium en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique. Après 2 heures à 300°, les deux tiers du produit sont transformés.

Ces derniers résultats montrent que, dans la préparation du sulfure, que nous effectuons à partir de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyde de thorium, le phénomène doit être réversible et que l'on ne peut obtenir de composé pur qu'à la condition d'utiliser un courant gazeux suffisamment prolongé pour éliminer totalement l'eau formée.

La solution aqueuse d'acide fluorhydrique attaque à froid en formant du fluorure insoluble et de l'acide sulfhydrique.

L'acide chlorhydrique sec réagit à partir de 300° mais seulement superficiellement. La transformation est rapide à 500°; cependant elle n'est pas encore complète, les parties centrales des grains restant inattaquées; on obtient du chlorure de thorium soluble dans l'eau et de l'acide sulfhydrique. En présence d'eau, l'attaque s'effectue à froid et très lentement.

(14) LEBEAU et DAMIENS *Ann. chim. phys.* (9), 1917, t. 8, p. 221.

L'acide sulfhydrique est inactif à 400°, 600° et 800°. Après une heure à 1100° on note seulement un commencement de cristallisation assez confuse.

L'anhydride sulfureux fournit à partir de 400° de l'oxyde de thorium et du soufre. L'action est presque complète après 1 heure à 500°.

L'acide sulfurique dilué à froid donne lieu instantanément à la production d'acide sulfhydrique et de sulfate peu soluble. Concentré, le même acide est inactif, même après 8 jours de contact à la température ordinaire. Si l'on chauffe, l'on obtient du sulfate et de l'anhydride sulfureux.

L'ammoniac gazeux rigoureusement sec est sans action à la température de 1000°.

L'acide azotique réagit différemment suivant sa concentration. Dilué au dixième, il transforme le produit en nitrate. De l'acide sulfhydrique se dégage, mais une partie du soufre est libéré. Il ne se forme pas de sulfate. Par contre, c'est ce dernier corps qui prend naissance si l'on utilise de l'acide nitrique concentré. L'attaque est alors instantanée et des vapeurs nitreuses se dégagent. La transformation en sulfate s'effectue également à froid en employant de l'eau régale.

L'anhydride carbonique réagit à partir de 440° : à 500° la transformation est rapide, elle est complète après 2 heures. En faisant passer ce gaz bien desséché sur le sulfure préalablement privé d'air dans le vide de la trompe à mercure, la totalité du soufre se sépare sous forme élémentaire et distille. Le métal passe à l'état d'oxyde et l'anhydride carbonique fournit quantitativement de l'oxyde de carbone d'après la réaction :

$$S^2Th + 2CO^2 = ThO^2 + 2S + 2CO$$

Le magnésium, dans l'hydrogène sous la pression normale, ne décompose pas le sulfure de thorium à 800°.

La lessive de soude à froid est presque sans action. Même après un mois elle ne contient que des traces de soufre. A chaud la réaction est encore très lente. Toutefois le soufre et le thorium sont tous deux solubilisés, le soufre à l'état de sulfure. La soude caustique, avec fusion effectuée à l'air, transforme ce composé en oxyde de thorium. Le soufre passe partiellement par oxydation à l'état de snlfate.

Les oxydants se comportent différemment suivant la nature des réactifs. Le ferricyanure de potassium, à froid, fournit de l'oxyde de thorium insoluble et du soufre. Il ne se produit pas de sulfate. Ce dernier sel, par contre, prend naissance quand on utilise l'eau oxygénée neutre ou le permanganate de potassium. A froid ou à chaud, les réactions sont les mêmes ; le thorium reste insoluble. Le soufre passe à l'état de sulfate ; il est en partie soluble, en partie insoluble dans le cas du permanganate.

En résumé, le sulfure de thorium pur doit être préparé à une température de 1600° dans une nacelle de graphite par action de l'acide sulfhydrique sur l'oxyde de thorium.

Ce composé est particulièrement stable et ne subit aucune action par la chaleur au-dessous de 1925°. La fusion dans le vide s'effectue à cette température et elle s'accompagne d'une très légère volatilisation. La désulfuration et la carburation ne prennent naissance que bien au-dessus de 2000°. Le produit formé est le carbure C^2Th., Les propriétés physiques et chimiques du sulfure diffèrent notablement de celles des produits impurs préparés antérieurement.

Les réactions sont assez analogues à celles que nous avons déjà indiquées pour les sulfures de terres rares. Les températures d'attaque sont parfois plus basses, en particulier dans le cas de l'anhydride carbonique ce qui conduit quantitativement à l'obtention d'oxyde de thorium, de soufre et d'oxyde de carbone. Par contre, le chlore, le brome, les acides chlorhydrique et sulfurique anhydres, ainsi que l'eau, sont absolument sans action à la température ordinaire.

N° 17. — Pyrolyse du menthoglycol et de l'acétate d'isopulégyle; par J. DŒUVRE.

(23.11.1932.)

Le menthoglycol soumis à la pyrolyse donne lieu principalement à une dégradation de la molécule avec formation d'acétone et de méthylcyclohexanone-3, et accessoirement a une déshydratation conduisant à l'isopulégol qui se transforme à son tour en citronnellal.

L'acétate d'isopulégyle perd, par pyrolyse, les éléments de l'acide acétique et engendre un mélange de *p*-menthadiènes Δ-2-8(9) et Δ-3-8(9).

La décomposition thermique de l'isopulégol, que nous avons étudiée antérieurement avec V. Grignard (1), comme application d'une méthode indiquée par V. Grignard et Chambret (2), a permis de réaliser la décyclisation de cet alcool secondaire pour aboutir à un composé acyclique, le citronnellal. Nous nous proposons de faire, dans le domaine des composés terpéniques cycliques, une étude systématique de ces phénomènes de pyrolyse : ils peuvent donner des renseignements sur la stabilité des cycles, et ils constituent, soit par dégradation de la molécule, soit par simple ouverture du cycle, des moyens d'obtention de composés nouveaux. En outre, la décyclisation entraîne, dans beaucoup de cas, une diminution du nombre des atomes de carbone asymétriques et, par suite, une modification du pouvoir rotatoire. Et nous espérons apporter des documents pouvant, éventuellement, servir, dans une certaine mesure, à établir des relations entre la dissymétrie d'une molécule et l'activité optique.

Notre première étude s'applique à des composés présentant une

(1) GRIGNARD et DŒUVRE, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1164.
(2) GRIGNARD et CHAMBRET, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 299.

structure analogue à celle de l'isopulégol : le menthoglycol (I) et l'acétate d'isopulégyle (III). Le premier comprend le même groupement alcool secondaire, et s'il subissait, comme l'isopulégol, une rupture du cycle sur la liaison 3-4 il conduirait au diméthyl-3-7-octanol-7 al-1 ou hydroxydihydrocitronnellal (II) : corps important dans l'industrie des parfums, désigné couramment, à l'encontre des règles de la nomenclature chimique, sous le nom d'hydroxycitronnellal. Le second, l'acétate d'isopulégyle, résulte du remplacement, par le groupement acétyle, d'un atome d'hydrogène qui, dans la pyrolyse de l'isopulégol, subit une migration : il était intéressant de voir la façon de se comporter de ce substituant.

CH^3 — CH — H^2C, CH^2 — H^2C, $CHOH$ — CH — $CH^3.C.CH^3$ — OH

(I) Menthoglycol.

CH^3 — CH — H^2C, CH^2 — H^2C, CHO — CH^2 — $CH^3.C.CH^3$ — OH

(II) Hydroxydihydrocitronnellal.

CH^3 — CH — H^2C, CH^2 — H^2C, $C<^{H}_{OCOCH^3}$ — C — $CH^3.C = CH^2$

(III) Acétate d'isopulégyle.

En fait, dans les deux cas, nous n'avons pas réalisé une ouverture du cycle, mais nous avons obtenu des produits de dégradation.

Le menthoglycol, vers 540°, donne lieu à deux phénomènes différents :

1° Il se produit principalement un dédoublement cétonique sur la fonction alcool tertiaire que l'on peut interpréter de la manière suivante : la liaison entre les carbones 4 et 8 est rompue avec production de deux radicaux libres, subissant un rajustement moléculaire avec formation d'acétone et de méthylcyclohexanol-3, et, dans les conditions opératoires, ce dernier alcool perd de l'hydrogène pour aboutir à la méthylcyclohexanone-3. Nous avons vérifié, en effet, l'existence de ce phénomène de déshydrogénation des alcools secondaires sous l'influence d'une température élevée : le méthylcyclohexanol-3 et le cyclohexanol, soumis à la pyrolyse, vers 500-550°, ont donné les cétones correspondantes. Une pareille déshydrogénation a été observée fréquemment à partir des alcools primaires, et, parmi les alcools secondaires, l'alcool isopropylique a donné de l'acétone (3) ; le cyclohexanol a fourni, outre divers autres produits, de la cyclohexanone (4).

2° D'une façon accessoire, il y a déshydratation de la fonction alcool tertiaire avec production d'isopulégol, et celui-ci conduit à son tour au citronnellal.

(3) Nef, *Lieb. Ann. Chem.*, 1901, t. 308, p. 206.
(4) Bayer et Cie, D. R. P. n° 241895 (1910). — Friedlander, 1913, t. 10, p. 1032.

La pyrolyse de l'acétate d'isopulégyle (IV) consiste dans l'élimination des éléments de l'acide acétique pour engendrer, suivant les deux sens possibles, une double liaison : il se forme, en proportions sensiblement égales, le *p*-menthadiène Δ-2-8(9) (V) et le *p*-menthadiène Δ-3-8(9) (VI).

```
   CH3                                    CH3                      CH3
    |                                      |                        |
    CH                                     CH                       CH
H2C/  \CH2        — CH3COOH           H2C/  \CH                H2C/  \CH2
  | IV |            ------->            | V  ||        et        | VI |
H2C\  /C<H                            H2C\  /CH                H2C\  //CH
    CH   OCOCH3                            CH                       C
    |                                      |                        |
 CH3.C=CH2                              CH3.C=CH2                CH3.C-CH2
```

Mode opératoire. — On fait couler lentement — à raison de 10 g. à l'heure environ — le corps étudié dans un tube en verre Pyrex, de 15 mm. de diamètre intérieur, chauffé par un four électrique long de 80 cm. Le tube est légèrement incliné et contient, dans sa partie centrale, sur une longueur de 40 cm., de la laine de verre ; son extrémité basse débouche dans un ballon relié à une trompe permettant de maintenir, à l'intérieur de l'appareillage, une pression réduite. L'utilisation du vide permet d'éliminer rapidement, du milieu réactionnel, les produits prenant naissance, et d'éviter une modification trop avancée sous l'influence de la température élevée. Le ballon récepteur, pour rendre possible les prélèvements en cours d'opération, est muni du dispositif classique : à son point le plus bas est soudé un ensemble comprenant, sur une même verticale, successivement un robinet, une boule, un robinet. De plus, pour obtenir un écoulement régulier, la partie supérieure du tube à robinet contenant le liquide étudié est relié hermétiquement avec la partie située plus bas que le robinet.

Pyrolyse du menthoglycol.

Le menthoglycol employé provenait de l'action de SO^4H^2 à 5 0/0 sur le *d*-citronnellal (5) ; nous avons utilisé un produit rectifié, Eb_{14} 148–150° qui se trouvait à l'état de surfusion. L'opération est effectuée à 540°, sous une pression de 30 à 40 mm. Le liquide recueilli, légèrement coloré en jaune, est rectifié sous pression réduite : on retrouve une fraction importante de menthoglycol qui est soumis de nouveau à la pyrolyse. A partir de 40 g. de menthoglycol, nous avons obtenu les portions principales suivantes :

1	Eb_{20} : 67–68°.......	14 g	méthylcyclohexanone-3
2	Eb_{13} : 90–91°.......	4,5 g.	citronnellal + isopulégol
3	Eb_{13} : 135-150°.....	5 g.	menthoglycol récupéré

(5) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1933, t. 53, p. 27.

La *méthylcyclohexanone-3* obtenue présente les constantes ci-après : $d_4^{20} = 0,911$; $n_D^{20} = 1,4476$, d'où Rm. observée = 32,9, Rm. calculée = 32,34 ; $[\alpha]_{20}^{D} = +12°,18$; viscosité $\eta_{19,5} = 0,0185$ c. g. s ; tension superficielle (méthode de pesée des gouttes avec le benzène comme corps de comparaison) $\gamma_{17} = 31,3$ dyn./cm., d'où parachor observé = 291, parachor calculé = 288,1 ; parachor/Rm.D = 8,84. Ces constantes sont voisines de celles indiquées par la littérature (6 à 8).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,6 ; H 0/0, 10,8. — Théorie pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 74,95 ; H 0/0, 10,79.

Elle montre un indice de carbonyle = 90 0/0 (avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et le bleu de bromophénol).

Sa semicarbazone, mise à cristalliser dans CH^3OH + éther de pétrole 45-60°, fond, avec décomposition, à 190° corr. (bloc de Maquenne) ; mélangée en parties égales avec la semicarbazone de la méthylcyclohexanone-3 obtenue dans la pyrolyse du méthylcyclohexanol-3 (voir plus loin), elle n'a pas donné lieu à un abaissement du point de fusion. Vogel et Dommen (8) indiquent 191° comme point de fusion.

Analyse de la semicarbazone. — Trouvé : N 0/0, 24,5. — Théorie pour $C^8H^{15}ON^3$: N 0/0, 24,8.

La *fraction 2*, Eb_{13} : 90-91° est un mélange comprenant approximativement 27 0/0 d'isopulégol et 73 0/0 de citronnellal.

Constantes physiques : $d_4^{20} = 0,874$; $n_D^{20} = 1,4516$; $\alpha_{18}^{D} = +15°40'$ (1 dm.).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,1 ; H 0/0, 11,5. — Théorie pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,9 ; H 0/0, 11,7.

Indice de brome = 96 0/0 (BrK + BrO^3K en milieu acide).

Indice d'OH = 30 0/0 par CH^3MgI dans l'oxyde de butyle.

Indice de carbonyle = 73 0/0 par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Elle conduit à une semicarbazone fondant, après trois cristallisations dans l'éther de pétrole, à 83° corr., et ne donnant pas lieu à une dépression de point de fusion par mélange avec la semicarbazone (F. 83° corr.) provenant d'un *d*-citronnellal naturel.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 20,0. — Théorie pour $C^{11}H^{21}ON^3$: N 0/0, 19,9.

Pour compléter l'identification, nous avons préparé un mélange artificiel comprenant : 73 parties de *d*-citronnellal et 27 parties d'isopulégol résultant de l'action de l'anhydride acétique sur le citronnellal. Il présentait les constantes suivantes : $d_4^{20} = 0,872$; $n_D^{20} = 1,4541$, et ces valeurs sont très voisines de celles indiquées précédemment.

Afin de mettre en évidence l'acétone produite dans la dégradation du menthoglycol, nous avons effectué une opération de pyro-

(6) SKITA, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, t. 56, p. 1014.
(7) HERZ et BLOCH, *Z. phys. Chem.*, 1924, t. 110, p. 23.
(8) VOGEL et OOMMEN, *J. chem. Soc.*, 1930, p. 768.

lyse, conduite à 540° et sous une pression de 90 mm., et nous avons placé, après le ballon récepteur, un barboteur refroidi par un mélange de glace et de sel marin. A partir de 10 g. de menthoglycol, nous avons recueilli environ 1 g. d'un liquide bouillant entre 56° et 60°, et une petite quantité d'eau. Ce liquide est constitué par de l'acétone; il donne avec l'hypoiodite de potassium un précipité d'iodoforme; avec l'iodomercurate de potassium, en milieu alcalin, un précipité jaune se dissolvant dans un excès d'acide acétique (9 à 11); une *p*-nitrophénylhydrazone fondant à 148°.

Pyrolyse du méthylcyclohexanol-3.

L'alcool utilisé provenait de l'action de l'éthylate de sodium, en milieu alcoolique, sur l'isopulégol (1, 12); il présentait les constantes suivantes: Eb_{16}: 76-77°; $d_4^{18.5} = 0{,}914$; $n_D^{18} = 1{,}4562$; $\alpha_{18}^D = -56'$ (1 dm.); il donnait un *p*-xénylcarbamate (13) fondant, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, à 106-107° et indiquant à l'analyse: C 0/0, 76,8; H 0/0, 7,3. — Théorie pour $C^{20}H^{23}O^2N$: C 0/0, 77,7; H 0/0, 7,4.

L'opération de pyrolyse est effectuée, à partir de 25 g. de méthylcyclohexanol-3, à 520°, sous une pression de 50 mm.; l'alcool récupéré est soumis à un deuxième passage.

Par rectification, nous avons isolé une fraction, $Eb_{20} = 67$-68°, comprenant 8 g. d'un liquide incolore, constitué par la *méthylcyclohexanone-3* : $d_4^{17} = 0{,}915$; $n_D^{17} = 1{,}4481$; $\alpha_{18}^D = +7°48'$ (1 dm.); viscosité $\eta_{19.5} = 0{,}0189$ c. g. s.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,6; H 0/0, 11,0. — Théorie pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 74,9: H 0/0, 10,8.

La semicarbazone, après cristallisation dans un mélange de CH^3OH et d'éther de pétrole, fondait, à 191° corr., avec une légère décomposition (bloc de Maquenne).

Analyse de la semicarbazone. — Trouvé : N 0/0, 24,3. — Théorie pour $C^8H^{15}ON^3$: N 0/0, 24,8.

On peut remarquer que le méthylcyclohexanol, faiblement lévogyre, a engendré une cétone dextrogyre. L'atome de carbone portant le groupement fonctionnel alcool cesse, au cours de cette transformation, d'être asymétrique, et alors, seul l'atome de carbone, numéroté 1, imprime à la molécule son activité optique : le sens dextrogyre, que cet atome déterminait dans le citronnellal primitif.

(9) Gillet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1899, t. 13, p. 170; *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 465.
(10) Bougault et Gros, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 31, p. 1348.
(11) Montignie, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 1115.
(12) *Bull. Schimmel*, oct. 1913, p. 91.
(13) Morgan et Pettet, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1124.

Pyrolyse du cyclohexanol.

L'opération de pyrolyse est conduite, à partir de 28 g. de cyclohexanol, à 540°, sous une pression de 50 mm. Dans le liquide recueilli on isole, par rectification, une fraction, $Eb_{25} = 65\text{-}67°$, pesant 6 g. et constituée en grande partie par de la cyclohexanone; la séparation complète de l'alcool et de la cétone est rendue difficile par la proximité des points d'ébullition.

La portion isolée indiquait : $d_4^{15,5} = 0,950$; $n_D^{14} = 1,4559$; le dosage du groupement carbonyle, par le chlorhydrate d'hydroxylamine, atteignait 76 0/0. Elle a donné une semicarbazone fondant à 166° (bloc de Maquenne) et présentant à l'analyse : N 0/0; 26,5, tandis que la théorie pour $C^7H^{13}ON^3$ exige : N 0/0, 27,1. La semicarbazone de la cyclohexanone a été signalée comme fondant à 166° (14, 15).

Pyrolyse de l'acétate d'isopulégyle.

L'obtention de l'acétate d'isopulégyle, par chauffage prolongé du menthoglycol avec l'anhydride acétique, a éte indiqué antérieurement (Dœuvre) (5). L'opération de pyrolyse est réalisée sur 57 g. de produit, à une température de 540-550° et sous une pression de 50 mm. On recueille 48 g. d'un liquide coloré en jaune fortement acide au tournesol et d'où par rectification on obtient les portions principales suivantes :

1	Eb_{760} :	116-117°......	6 g.	acide acétique
2	Eb_{33} :	77-79°.......	10 g.	*p*-menthadiène Δ-2-8(9)
3	Eb_{33} :	88-90°.......	10 g.	*p*-menthadiène Δ-3-8(9)

La *fraction*-2 est un liquide coloré en jaune, d'odeur forte, donnant avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré une coloration rouge ; elie est constituée par le *p*-menthadiène Δ-2-8 (9). Ses constantes physiques sont :

$$Eb_{750} : 171\text{-}173°_{\text{corr.}};\ d_4^{22,5} = 0,833;\ n_{22,5}^{C} = 1,4659;$$
$$n_{22,5}^{D} = 1,4692;\ n_{22,5}^{F} = 1,4775$$

D'où les résultats réfractométriques :

	Rm. C	Rm. D	Rm. F	Rm. (F-C)
Observée	45,25	45,53	46,23	0,98
Calculée pour $C^{10}H^{16}$ $\overline{\underline{|}}$ ...	44,98	45,24	45,87	0,89
E. M.....................	0,27	0,29	0,36	0,09
E. Σ.....................	0,20	0,21	0,26	10 0/0

(14) Zelinsky *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 1541.
(15) Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 728.

La constante de Nekrassow (16), c'est-à-dire la valeur de l'expression $\frac{T\sqrt{Rm.}}{M-Rm.}$, (T : température absolue d'ébullition ; M : poids moléculaire), est, pour la raie D, égale à 33,14 ; pour les hydrocarbures non saturés aliphatiques cette même constante équivaut à 33,7.

Mesures polarimétriques :

$[\alpha]_{578}^{20} = +133°,50$; $[\alpha]_{546}^{20} = +153°,40$; $[\alpha]_{436}^{20} = +278°,60$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 1,82$

Tension superficielle (méthode de pesée des gouttes avec le benzène comme corps de comparaison), $\gamma_{21} = 26,6$ dyn./cm. ; d'où : parachor observé = 372,9 ; parachor calculé = 374,1 ; $\frac{\text{parachor}}{\text{Rm.D}} = 8,19$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 88,1 ; H 0/0, 11,9. — Théorie pour $C^{10}H^{16}$: C 0/0, 88,2 ; H 0/0, 11,77.

Indice de brome = 210 0/0 (contact, 1 heure).

Dans l'acétate d'isopulégyle, la position de la double liaison 8-9 avait été déterminée par une ozonisation quantitative (5) ; nous avons appliqué la même méthode au *p*-menthadiène et nous avons dosé :

Aldéhyde formique....................	55 0/0
Acide formique (sous forme de CO^2)....	58 0/0
Acétone................................	3 0/0

Le dosage d'aldéhyde formique présente une grande garantie : il ne peut résulter que du groupement méthylénique ; le dosage d'acide formique peut être entaché d'une erreur par excès, car l'hydrolyse du *p*-menthadiène Δ-2-8(9) engendre un acide β-cétonique susceptible de perdre facilement CO^2 ; pour ce qui concerne la faible teneur en acétone nous ne saurions être très affirmatif : une petite quantité de méthylcétone, autre que l'acétone, ayant pu être entraînée au cours de la distillation. La conclusion qui s'impose est la présence d'une double liaison en 8-9, c'est-à-dire dans la même position que dans le corps primitif.

L'analyse, l'indice de brome et l'élimination de l'acide acétique plaident en faveur d'un *p*-menthadiène. Les faibles valeurs de l'exaltation de la réfraction moléculaire et de la dispersion moléculaire, ainsi que la comparaison des propriétés physiques avec le *p*-menthadiène Δ-2-8(9) préparé par Tschugaeff (17), confirment la position de la deuxième double liaison entre les atomes de carbone 2 et 3.

La *fraction* 3 est formée par le *p-menthadiène Δ-3-8(9)*, c'est un liquide jaune, d'odeur forte, donnant avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré une coloration rouge.

Constantes physiques : Eb_{750} : 182-184° corr. ; $d_4^{20} = 0,851$: $n_{19,8}^{C} =$

(16) NEKRASOW, *Z. phys. Chem.*, [A] 1929, t. 140, p. 342.
(17) TSCHUGAEFF, *J. soc. phys. chim. russe*, 1904, t. 36, 993 ; 1907, t. 39, 1338.

1,4834 ; $n^{D}_{19,8}=1,4876$; $n^{F}_{19,8}=1,4976$; d'où les résultats réfractométriques :

	Rm. C	Rm. D	Rm. F	Rm. (F-C)
Observée	45,72	46,05	46.86	1,14
Calculée pour $C^{10}H^{16}\overline{F}_2$	44,98	45,24	45,87	0,89
E. M.	0,74	0.80	0,99	0.25
E. Σ.	0,54	0.59	0.73	28 0/0

Constante de Nekrassow=34,3.

Mesnres polarimétriques :

$[\alpha]^{20}_{578}=+118°,33$; $[\alpha]^{20}_{546}=+135°,09$; $[\alpha]^{20}_{436}=+125°,50$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}}=0,93$;

on observe une aaomalie de la dispersion rotatoire.

Tension superficielle, $\gamma_{21}=28,8$ dyn./cm. ; d'où : parachor observé=370,8 ; parachor calculé=374,1 ; parachor/Rm.D=8,05.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 87,7 ; H 0/0, 11,9. — Théorie pour $C^{10}H^{16}$: C 0/0, 88,2 ; H 0/0, 11,77.

Indice de brome=202 0/0 (contact d'une heure).

L'ozonisation quantitative a indiqué :

Aldéhyde formique	53 0/0
Acide formique (sous forme de CO^2)	12 0/0
Acétone	4 0/0

Nous faisons les mêmes remarques que précédemment pour les dosages d'aldéhyde formique et d'acétone ; on peut observer la valeur plus faible de l'acide formique : la formation d'un acide β-cétonique ne se produit plus. Une des doubles liaisons de l'hydrocarbure se trouve en position 8-9.

La comparaison avec le *p*-menthadiène Δ-2-8(9) montre une élévation du point d'ébullition et de la densité. On observe des valeurs notables de l'exaltation de la réfraction moléculaire et de la dispersion moléculaire, et cela nous conduit à la conclusion que la deuxième double liaison est dans une position conjuguée de la première, c'est-à-dire que nous avons obtenu le *p*-menthadiène Δ-3-8(9). Les constantes observées sont voisines de celles indiquées pour cet hydrocarbure (18 à 21).

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon).

(18) KAY et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 848.
(19) PERKIN et WALLACH, *Lieb. Ann. Chem.*, 1910, t. **374**, p. 213 ; *J. chem. Soc.*, 1910, t. **97**, p. 1436.
(20) AUWERS et EISENLOHR, *J. prak. Chem.*, 1910, t. **82**, p. 109.
(21) CHOU et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 537.

N° 18. — Couleur et réactivité chimique dans la série cinnamique ; par Mme RAMART-LUCAS et M. R. TRIVÉDI.

(25.11.1932.)

Si l'on considère plusieurs chromophores liés directement entre eux A, B, C, D..... ils exercent une influence mutuelle qui contribue de façon importante à déterminer leur état intérieur. Si l'on modifie l'un d'eux, A par exemple, en y introduisant un groupe T, non seulement A sera changé en A' mais ce changement aura une répercussion sur le « couplage » de A et B en sorte que B n'aura plus le même état intérieur, ce qui aura pour conséquence une variation du couplage de B et C, etc. On peut prévoir, par suite, que l'introduction de T aura pour effet non seulement de changer A mais aussi de modifier l'état intérieur des autres chromophores B, C, D... et par suite leur réactivité chimique.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet et de l'activité chimique des dérivés cinnamiques et méthylcinnamiques (acides, éthers, amides) confirment ce point de vue. L'introduction sur la chaîne des dérivés cinnamiques d'un groupe CH^3 (qui par lui-même est incolore et n'a qu'une faible réactivité chimique), soit en α, soit en β, a pour effet de changer à la fois la couleur des dérivés cinnamiques et la réactivité des groupes acide, éther, amide. Les courbes d'absorption des acides et des amides cinnamiques, α et β méthylcinnamiques sont données. L'absorption générale décroît dans l'ordre suivant : dérivé cinnamique, α méthylcinnamique, β méthylcinnamique.

Des mesures de vitesse d'éthérification ont été effectuées sur les acides : hydrocinnamique, cinnamique, α méthyl, β-méthyl, α β-diméthylcinnamiques ; ainsi que des mesures de vitesse d'hydrolyse des éthers et des amides correspondants. L'activité chimique du groupe fonctionnel décroît dans l'ordre: dérivés cinnamique, β méthylcinnamique, α méthylcinnamique, α.β diméthylcinnamique.

Introduction.

L'un de nous a insisté (1) sur ce que le comportement chimique (énergies et vitesses de réaction) d'un chromophore introduit dans un carbure saturé doit changer en même temps que l'état interne de ce chromophore et par suite en même temps que la couleur introduite par ce chromophore ; et sur ce que, quand cet état intérieur est le même (la couleur restant donc la même), les énergies de réaction du chromophore A sur un autre groupe B porté sur une autre molécule doivent être les mêmes ; ainsi que probablement les vitesses de réaction (sauf gêne stérique apportée éventuellement par enroulement de la molécule dans le cas de très longues chaînes).

D'autre part, l'état intérieur d'un chromophore A dépend des atomes ou groupes d'atomes auxquels ils se trouvent liés. En sorte que dans une série homologue, les molécules H.A, CH^3.A, CH^3.CH^2.A auront un état intérieur différent et par suite une couleur et une réactivité différentes. Mais l'influence de l'allongement de la chaîne

(1) Mme RAMART, *C. R.*, t. 194, p. 726 (1932).

diminue rapidement, et dans une série homologue à chaîne normale, à partir du troisième terme, tous les termes supérieurs ont sensiblement une même couleur et, par suite, doivent avoir, même comportement chimique vis-à-vis d'un groupe B fixé sur une autre molécule. Il faut naturellement, comme il a été dit plus haut, envisager le cas où un enroulement de la molécule viendrait gêner l'approche de A et B.

Cette prévision s'est déjà trouvée vérifiée pour un grand nombre de séries homologues.

Par exemple les acides normaux $CH^3(CH^2)^nCOOH$ qui ont la même absorption depuis le terme pour lequel *n* est égal à deux, jusqu'à *n* égal à 14, (2) ont la même vitesse d'éthérilication depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide stéarlque (3). Ajoutons que ces acides gras normaux ont sensiblement la même constante de dissociation depuis l'acide propionique.

Il en est de même pour les amines primaires $CH^3(CH^2)^nNH^2$ qui depuis l'éthylamine ont la même vitesse de réaction avec le bromure d'aliyle (4). Or, M. Grunfeld (5) ayant mesuré l'absorption d'un certain nombre d'amines de cette série depuis la pentylamine jusqu'à la dodécylamine a trouvé conformément à ces prévisions que tous ces composés ont une absorption identique ; il a de plus trouvé, toujours dans le même ordre d'idées que ces amines ont les mêmes vitesses de réaction avec l'éther malonique.

On peut encore citer les travaux de Calvet (6) qui a constaté que les amides grasses à chaîne normale ont depuis la butylamide jusqu'à l'hexylamide les mêmes vitesses de réaction et les mêmes énergies de réaction. Or, Mme Ramart et Mlle Grumez ont trouvé que ces amides qui avaient les mêmes réactivités avaient aussi la même absorption (7).

Enfin M. Ruzicka (8) en mesurant les vitesses avec lesquelles les cétones se combinent avec l'hydroxylamine, a trouvé que la vitesse d'oximation est sensiblement la même pour les méthylcétones $CH^3.CO.(CH^2)^nCH^3$ depuis la méthylpropylcétone jusqu'à la méthyltétradécylcétone. Or, d'après Rice (9) toutes ces cétones ont la même absorption depuis la propylméthylcétone jusqu'à la nouylméthylcétone (il n'a pas étudié les termes supérieurs).

Plus généralement et en abrégé (10) :

« *Lorsque dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore introduit la même couleur cela signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B sur une molécule voisine* ».

(2) Mme Ramart, Mlle Biquard, M. Grunfeld, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1196.
(3) Sudborough et Gittins, *J. chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 210.
(4) Mentschutkin, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 2775.
(5) Grunfeld, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1560.
(6) Calvet, *C. R.*, t. 192, p. 1569 (1931).
(7) Mme Ramart et Mlle Grumez, *Bull. Soc. Chim.* 1932, t. 51, p. 1538.
(8) Ruzicka et J. B. Buijs, *Helv. Chim. Acta*, t. 15, p. 3 (1932).
(9) Rice, *Prod. Roy. Soc., London*, 1915, t. 91, p. 65.
(10) Mme Ramart, *Bull. Soc. Chim.*, [4], t. 51, p. 329 ; 1932.

Soit maintenant plusieurs chromophores A, B, C, D, liés directement entre eux, ils exercent une influence mutuelle qui contribue de façon très importante à déterminer leur état intérieur. Si l'on modifie l'un d'eux : A par exemple, en y introduisant un groupe T (ainsi lorsque dans C^6H^5 on introduit un radical R pour former $R.C^6H^4$). Ce changement aura une répercussion sur le « couplage » de A (qui en fait sera devenu A' par suite de l'introduction de T) et B, en sorte que B n'aura plus le même état intérieur, ce qui aura pour conséquence une variation de « couplage » de B et C, etc.

On peut alors prévoir que la modification de A, par suite de l'introduction de T sur ce groupe, aura pour effet non seulement de changer ce dernier, mais aussi l'état intérieur des autres chromophores B, C, D et par suite, forcément, leur comportement chimique.

Considérons par exemple les acides arylacryliques :

Ar.CH=CH.COOH ou leurs dérivés éthers, amides, nitriles. D'après ce qui précède toute substitution dans l'un des chromophores doit modifier l'état interne, donc l'absorption et le comportement chimique des autres chromophores présents puisqu'ils lui sont liés directement et par suite s'influencent mutuellement.

Les faits observés par M. Ionescu dans l'étude de l'absorption des arylidènes-indanediones et leur activité chimique sont en accord avec ce point de vue.

Ce savant sous la direction de M. Radulescu (1) prépare un certain nombre d'arylidènes-indanediones de formule générale

$$C^6H^4\begin{matrix}<^{CO}_{CO}>\end{matrix}C{=}CH\langle\bigcirc\rangle R \quad (R{=}H,\ Cl,\ CH^3,\ OH,\ NH^2)$$

Il mesure l'absorption de chacun de ces composés et il constate que le « front rouge » (expression employée par M. Radulescu pour désigner la partie du spectre la plus voisine du visible) est de plus en plus proche du visible à mesure que R représente H, Cl, CH^3, OH, NH^2.

Chacun de ces composés est ensuite condensé avec une molécule possédant un groupe méthylénique actif tel que l'acide malonique (la condensation s'effectue entre la fonction éthylénique et le groupe CH^2)

L'expérience montre que la facilité avec laquelle se fait cette condensation est variable avec la nature du radical R qui se trouve en para vis-à-vis de l'atome de carbone fixé sur l'un des atomes de carbone doublement lié. La vitesse de réaction diminue à mesure que R est successivement H, Cl, CH^3, OH, NH^2.

Ce savant ajoute que ces exemples sont d'autant plus intéressants que cette diminution de l'activité chimique est provoquée par la présence des groupes d'atomes éloignés de la partie de la molécule qui entre en réaction et que l'on ne peut par suite invoquer un empêchement stérique.

Nous montrerons dans ce qui va suivre que l'introduction d'un groupe CH^3 (qui par lui-même est incolore et ne possède qu'une

(1) Radulescu (*Bull. Soc. Sciences de Cluj* (Roumanie), t. **11**, p. 155-176 (1924) et p. 280-298.

faible réactivité chimique) soit en α soit en β sur la chaîne des dérivés cinnamiques (acide, éther, amide) a pour effet de changer à la fois la couleur de ces dérivés et la réactivité chimique des groupes fonctionnels : acide, éther, amide.

Les propriétés des acides cinnamiques et de leurs produits de substitution sur la chaîne ont depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs et l'on connaît actuellement d'intéressantes relations entre la structure de quelques-uns de ces composés et certaines de leurs propriétés physiques et chimiques.

En ce qui regarde leur réactivité, ce sont surtout les vitesses d'éthérification, de saponification, de fixation d'halogènes que l'on connaît le mieux.

Sudborough et ses collaborateurs ont en particulier mesuré les vitesses d'éthérification par $CH^3.OH$ en présence de catalyseur (ClH) des acides cinnamiques, des acides α et β halogénés, α cyan et α-phénylcinnamiques (12).

Ils constatèrent que la présence d'une liaison éthylénique en α vis-à-vis du carboxyle diminue beaucoup l'activité (en ce qui concerne l'éthérification) que ce dernier possède dans l'acide saturé correspondant.

D'autre part, l'expérience leur montra que tous les dérivés de substitution de l'acide cinnamique ont une vitesse d'éthérification plus faible que celle de ce dernier et qu'enfin, pour les dérivés monosubstitués, des deux isomères c'est le dérivé β pour lequel la vitesse d'éthérification est la plus élevée.

Pour expliquer cette diminution d'activité chimique plus élevée pour les dérivés α substitués, on a invoqué l' « empêchement stérique ».

Pourtant un ensemble de faits nous conduit à attribuer non pas à l'encombrement spatial des radicaux mais surtout à leur influence sur le groupe fonctionnel acide, l'inertie de ce dernier.

Si en effet le volume seul intervenait, l'activité du carboxyle devrait être d'autant plus faible que le volume du radical fixé en α est plus grand. Par suite, en considérant les groupes d'atomes : CN et C^6H^5, l'influence paralysante de ces groupes sur l'activité du carboxyle devrait augmenter quand on passe de CN à C^6H^5. Or, il n'en est rien ainsi qu'en témoignent les mesures de vitesses d'éthérification effectuées par Sudborough et Lloyd et qui sont consignées dans le tableau suivant :

	0/0 de l'acide éthérifié
Acide cinnamique	99,12
α phénylcinnamique	74,94
α cyancinnamique	50,32

La vitesse d'éthérification fut étudiée en chauffant à 100° pendant une heure les acides avec CH^3OH absolu en utilisant ClH comme catalyseur (3 0/0 de ClH dans 10 cm³ d'alcool).

Les radicaux alcoyles fixés sur la chaîne des dérivés cinnamiques :

(12) Sudborough et Lloyd, *J. Chem. Soc.*, 1898, t. 74, p. 81.

acides, éthers ; amides exercent également comme nous le verrons plus loin une action paralysante sur l'activité du carboxyle.

Les mesures d'absorption nous ont permis d'autre part de mettre en évidence que cette action paralysante provient non pas de la protection du radical acide par les radicaux alcoyles, mais d'une action mutuelle qui s'exerce entre ces différents groupements.

On sait en effet que les alcoyles sont incolores dans l'ultra-violet moyen, par suite s'ils n'avaient aucune action sur les groupes d'atomes au voisinage desquels ils se trouvent fixés, les acides alcoylcinnamiques devraient avoir la même couleur que l'acide cinnamique.

Or, il n'en est rien, et les acides, éthers amides cinnamiques n'ont pas la même absorption que leurs dérivés méthylés sur la chaîne.

La modification de couleur provoquée par la présence des groupes CH^3 correspond donc à une action mutuelle de ces derniers et des groupes fonctionnels ce qui entraîne forcément une variation dans les propriétés chimiques.

Et ceci permet de comprendre que la présence d'un groupe CH^3 même en position β modifie de façon très notable l'activité chimique du carboxyle. Il change en effet l'état intérieur du groupe $C^6H^5.CH{=}CH$ (le styrolène et l'α-méthylstyrolène ont des couleurs différentes) et par suite celui de la liaison éthylénique. Or, comme l'influence sur le carboxyle de cette liaison éthylénique est importante, ainsi qu'en témoigne l'étude comparative des vitesses de réaction des dérivés cinnamiques et hydrocinnamiques, à toute modification de l'état intérieur de la liaison éthylénique doit correspondre une variation dans l'activité chimique de la fonction acide (ou de ces dérivés).

En ce qui regarde l'influence sur la réactivité chimique de la substitution en position α deux effets se superposent : la modification de l'état intérieur du groupe $C^6H^5.CH{=}CH$ et l'action mutuelle de CH^3 et du groupe fonctionnel acide, ces deux groupes étant fixés sur le même carbone.

Et cela explique, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la notion d'empêchement stérique, que l'action paralysante du groupe CH^3 soit plus importante lorsque ce dernier est en position α.

Vitesses de réaction.

En dehors des travaux déjà cités de Sudborough et de ses collaborateurs sur les vitesses d'éthérification des acides cinnamiques : halogénés, cyané, phénylé, nous n'avons trouvé aucune recherche sur l'étude de la réactivité chimique des dérivés cinnamiqnes suivant la position et la nature des radicaux alcoyles fixés sur la chaîne (14).

(14) Les expériences de M. Vavon concernant l'hydrogénation des acides méthyl et diméthylcinnamiques ont porté seulement sur la mesure de l'activiié de la liaison éthylénique. Vavon et Husson, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 989.

Nous avons mesuré les vitesses d'éthérification des acides : hydrocinnamique, ciunamique, α-méthyl, β-méthylcinnamiques et α.β-diméthylcinnamique, les vitesses d'hydrolyse des étbers et des amides correspondants.

Nous avons pu constater, et ceci est en accord avec les conclusions de Sudborough concernant les dérivés halogénés, que, d'une façon tout à fait générale, si l'on compare l'activité *des fonctions acide*, *éther*, *amide* d'une part dans la série hydrocinnamique, et d'autre part dans la série cinnaruique α-méthyl et α.β-diméthylcinnamique, ces produits se rangent comme suit dans l'ordre d'activité chimique décroissante :

Dérivés hydrocinnamiques → cinnamiques → β-méthylcinnamiques → α-méthylcinnamiques → α.β-diméthylcinnamiques.

L'activité chimique du groupe carboxyle, mesurée par les vitesses d'éthérification, est la plus nette et sans doute aussi la plus intéressante puisque cette éthérification a été effectuée en l'absence de catalyseur.

Sur la fig. I sont tracés les courbes qui indiquent en fonction du temps, la quantité d'acide éthérifié en chauffant à 100° une solution

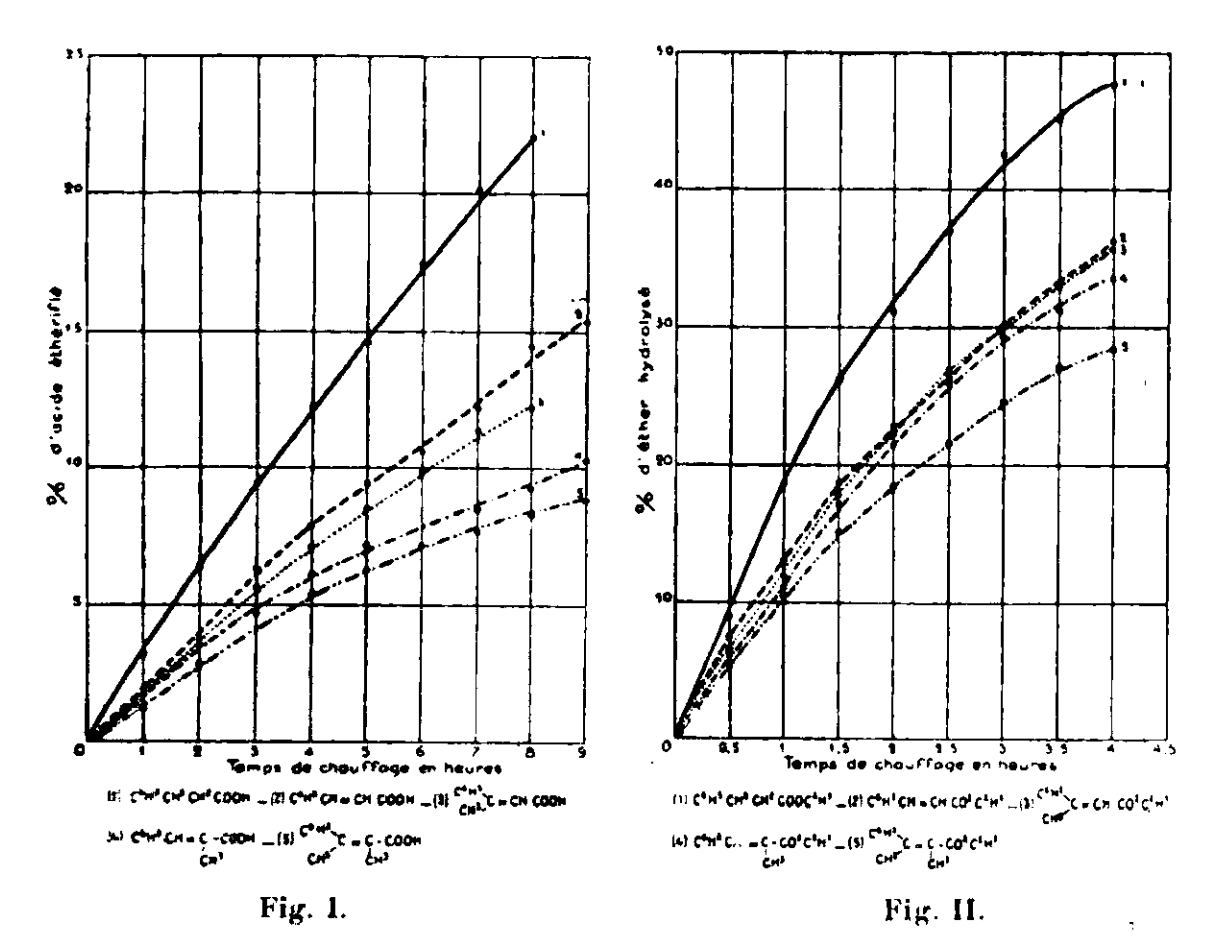


Fig. I.

Fig. II.

d'acide à la concentration de $n/100$ dans l'alcool absolu en tubes scellés.

En ce qui regarde l'hydrolyse des éthers et des amides, les résultats obtenus conlirment ceux qui concernent les vitesses

d'éthérification. Les différences de vitesses de réaction sont toutefois moins accentuées surtout en ce qui regarde les amides, mais il faut tenir compte de ce que cette hydrolyse a été faite en présence d'un catalyseur.

La figure II contient les courbes tracées en portant en abscisses les durées de chauffage et en ordonnées la quantité 0/0 d'éther hydrolysé en chauffant ce dernier en tubes scellés avec une solution hydroalcoolique de ClH.

La comparaison des résultats obtenus dans les séries hydrocinnamiques et cinnamiques montre combien est importante l'influence de la liaison éthylénique sur les vitesses de réaction des groupes : COOH, $CO.NH^2$, $CO^2.CH^2.CH^3$.

Mesures d'absorption.

Parmi les composés dont nous avons mesuré l'absorption seuls les acides : cinnamique (15), α-méthyl et α.β-diméthylcinnamiques, (mesures qualitatives) (16) avaient déjà été étudiées de ce point de vue.

Des mesures quantitatives ont été effectuées sur l'acide cinnamique par V. Henri (17) et par Arends (18). Les résultats de nos mesures en ce qui regarde ce dernier acide, sont les mêmes que ceux qui ont été trouvés par ces savants.

Nous avons étudié l'absorption des substances suivantes :

Acide cinnamique $C^6H^5CH{=}CH.CO^2H$; acide α méthylcinnamique $C^6H^5CH{-}C{<}^{CO^2H}_{CH^3}$; acide β méthylcinnamique $C^6H^5.CH(CH^3){=}CH.CO^2H$; acide α cyancinnamique $C^6H^5.CH{=}C{<}^{CO^2H}_{CN}$, ainsi que les éthers et les amides correspondants.

Dans la fig. (III) sont tracées les courbes d'absorption des acides : cinnamique (1), α méthylcinnamique (2), β méthylcinnamique (3). Nous donnons également les courbes du styrolène et α méthylstyrolène afin de mettre en évidence d'une part l'influence du groupe carboxyle sur le radical $C^6H^5CH{=}CH$ (en comparant l'acide cinnamique et le styrolène) et d'autre part la modification d'absorption produite sur le styrolène par la présence d'un groupe méthyle en position α.

L'absorption des éthers α et β-méthylcinnamiques est analogue à celle des acides. Nous ne donnons pas la courbe de ces composés

(15) E. C. C. BALY et K. SCHAEFER, *Proc. Chem. Soc.*, t. **24**, p. 207. — M. STOBBE BEHL, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 2859; 1910, t. **43**, p. 504; 1911, t. **44**, p. 1289; et 1919, t. **52**, p. 1021. — CRYMBLE, A W. STEWART, R. WRIGHT et W. GLENDIMUNG, *J. Chem. Soc. London*, t. **99**, p. 451.

(16) LEY et RINCKE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1923, p. 971.

(17) Etudes de photochimie, Gauthier-Villars, Paris 1919, p. 139

(18) ARENDS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 1936.

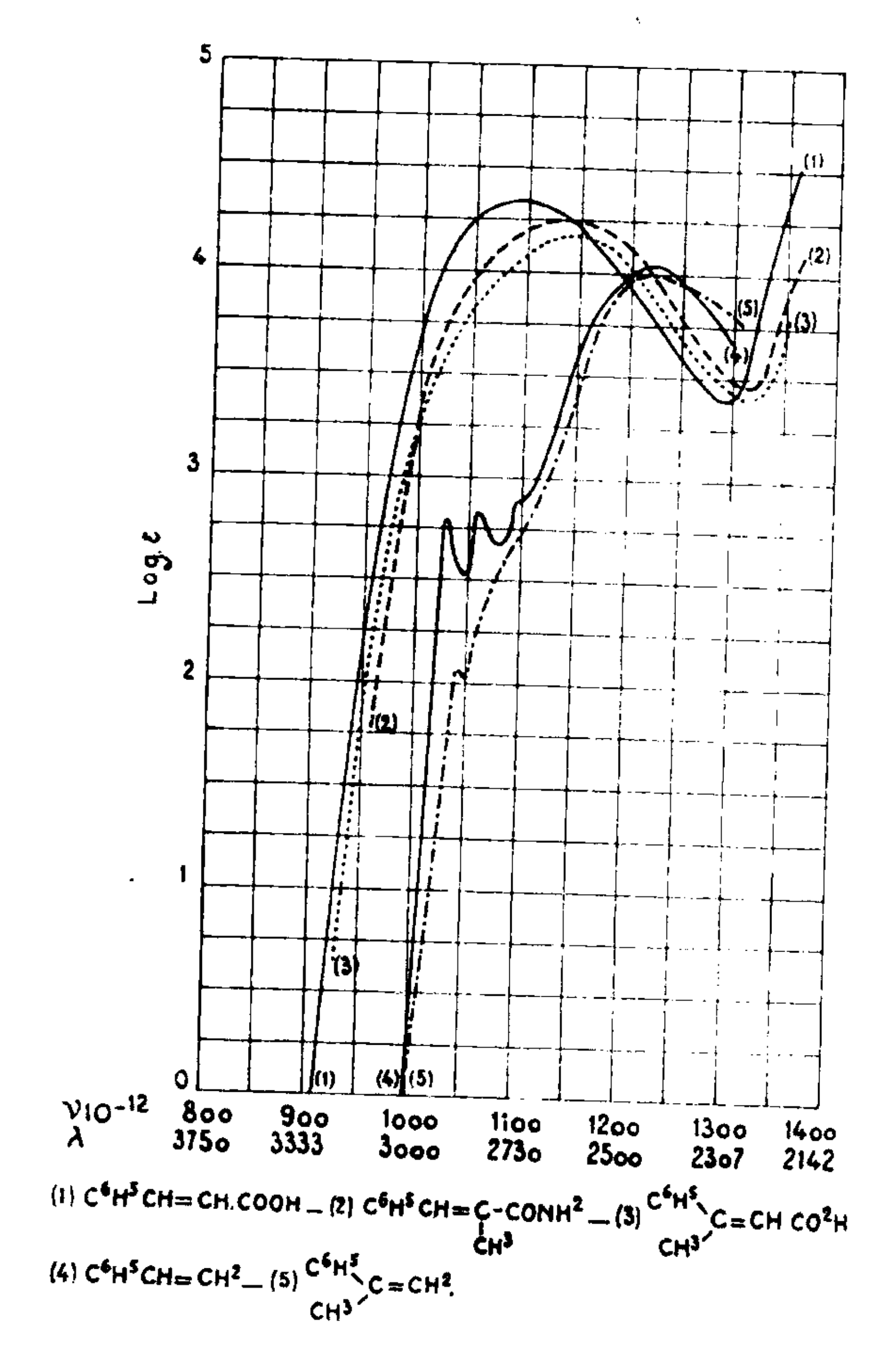


Fig. III.

qui sont liquides et dont nous ne pouvons, par suite, garantir la pureté.

Dans la figure IV nous donnons les courbes des amides : cinnaque (1), α-méthylcinnamique (2), β-méthylcinnamique (3).

Enfin dans la figure V (page 187) se trouvent les courbes du nitrile cinnamique (1) de l'acide α cyancinnamique (2) et celle du cinnamate d'éthyle (3).

Nous avons constaté que l'introduction des groupes CH^3 qui pourtant sont par eux-mêmes incolores dans cette région du spectre, modifient la couleur des dérivés cinnamiques.

Si l'on compare la couleur des dérivés cinnamiques et celle des

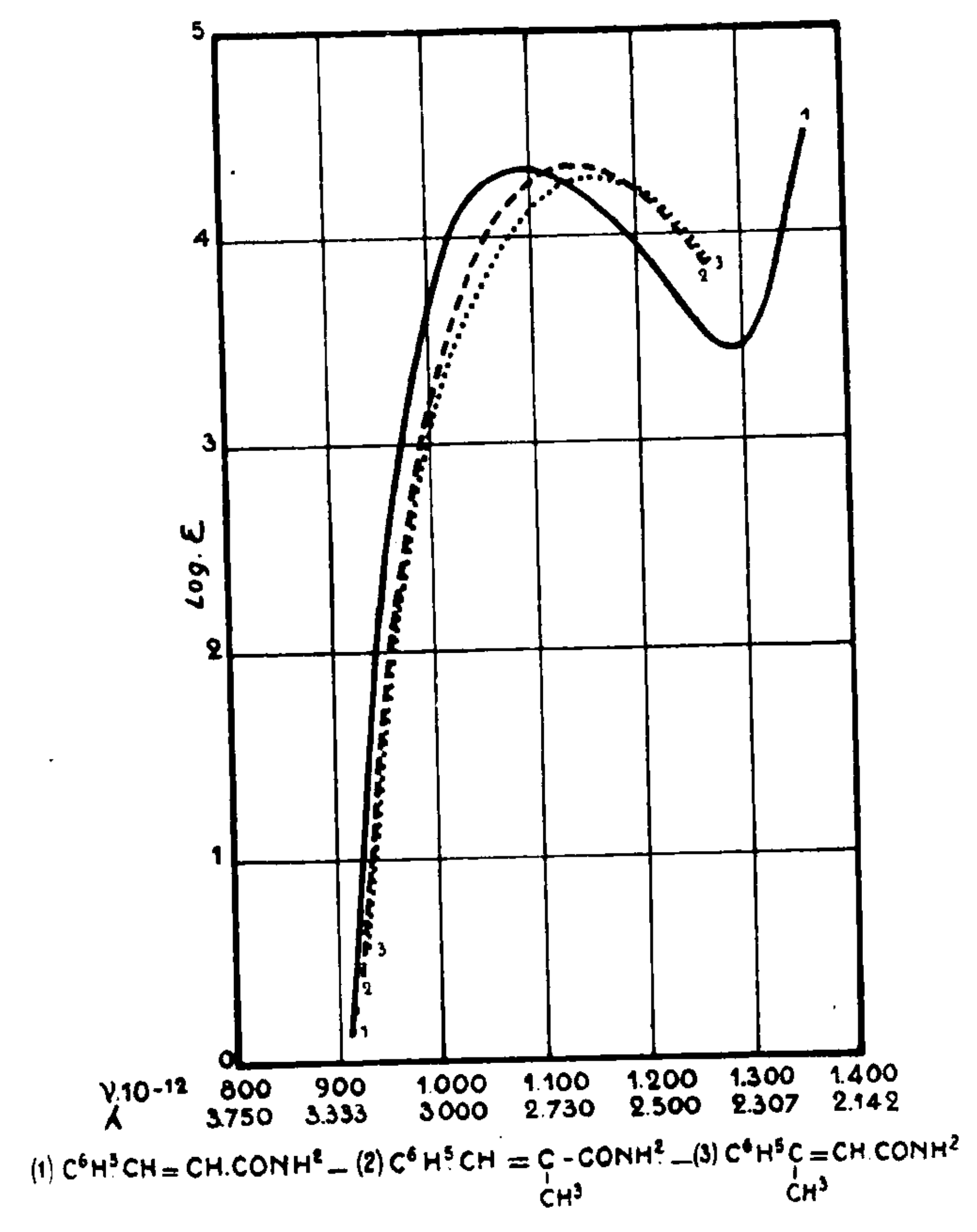


Fig. IV.

dérivés méthylcinnamiques correspondants, on observe que le maximum d'absorption de ces derniers est situé plus loin vers l'ultraviolet et possède une intensité plus faible que les dérivés non méthylés. La modification d'absorption est plus importante pour les dérivés β méthylés que pour les α méthylés.

L'absorption générale diminue donc quand on passe d'un dérivé cinnamique (acide, amide) au dérivé α méthylé et de celui-ci au dérivé β substitué.

L'introduction en α d'un groupe CN modifie fortement la position de la bande de l'acide cinnamique ; or les nitriles $CH^3(CH^2)^nCN$ n'ont aucune bande d'absorption définie pour des longueurs d'onde plus grandes que 2400 Å.

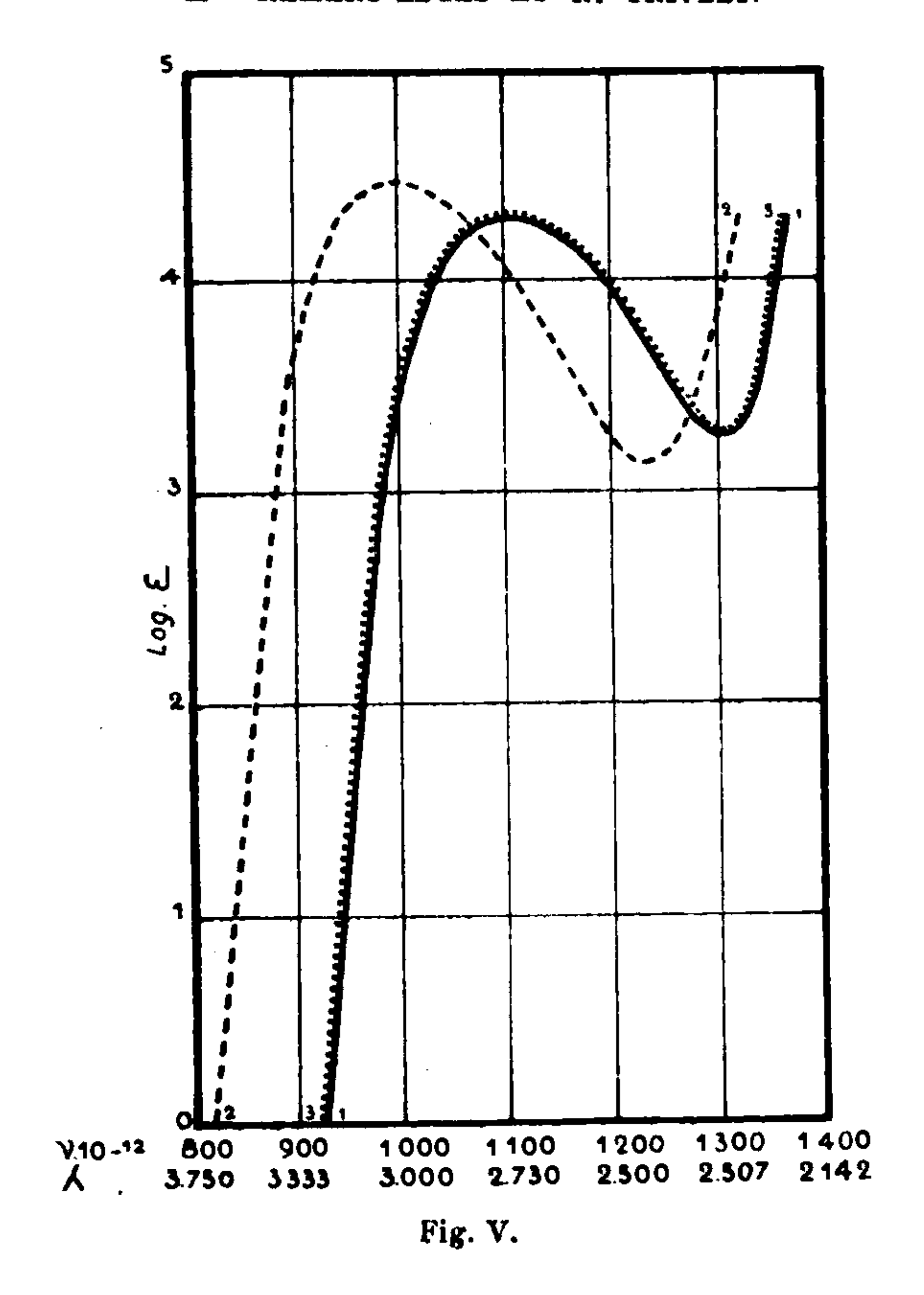


Fig. V.

Partie expérimentale.

Vitesse d'éthérification. — Afin d'éviter autant que possible toute action secondaire nous avons effectué l'éthérification des acides en absence de catalyseur.

La méthode générale adoptée pour la détermination de la vitesse d'éthérification de chacun des acides est la suivante :

On a dissous 0,01 molécule gramme d'acide pur (séché dans un dessiccateur pendant trois jours) dans 50 cm³ d'alcool éthylique absolu fraîchement distillé sur du sodium; 5 cm³ de cette solution fut titrée au moyen d'une solution de soude 0,094 *n* en prenant comme indicateur la phénolphtaléine. On connaissait ainsi l'acidité de la solution au temps zéro.

La sensibilité de la phénolphtaléine, comme indicateur pour ces expériences, fut examinée comme suit : une quantité connue de l'acide (correspondante à celle qui fut employée dans chaque expé-

rience) fut dissoute dans l'alcool et cette solution titrée au moyen de soude 0,094 *n*. La différence entre la quantité d'acide calculée et celle qui fut trouvée était de l'ordre de 0,075 0/0.

Pour chaque expérience 9 ampoules contenant 5 cm³ de la solution d'acide furent scellées et mises dans un bain d'eau bouillante. Après chaque heure de chauffage une des ampoules était prélevée et refroidie dans un courant d'eau glacée. L'ampoule était ensuite brisée et le contenu titré avec une solution de soude 0,094 *n*.

Vitesse d'hydrolyse des éthers. — La méthode suivie pour déterminer la vitesse d'hydrolyse de chaque éther fut la suivante : 0,01 molécule gramme d'éther fut dissous dans 100 cm³ d'une solution de ClH *n*/2 alcoolique ; 5 cm³ de cette solution furent immédiatement titrés au moyen de soude ce qui donnait l'acidité de la solution au temps zéro.

On introduisit ensuite 5 cm³ de cette solution dans une série d'ampoules qui furent scellées, puis plongées dans un bain d'eau bouillante.

Après chaque 1/2 heure une des ampoules était prélevée du bain, refroidie dans de l'eau glacée ; le contenu était ensuite titré avec de la soude 0,094 *n* en prenant comme indicateur la phénolphtaléine.

Pour chaque substance deux séries de mesures ont été effectuées et les résultats ont très bien concordé.

Vitesse d'hydrolyse des amides. — La méthode utilisée pour mesurer la vitesse d'hydrolyse des acides est identique à celle qui a été décrite pour mesurer la vitesse d'hydrolyse des éthers.

On dissout 0,01 molécule g. d'amide dans 100 cm³ d'une solution de ClH *n*/2 alcoolique ; 5 cm³ de cette solution furent titrés au moyen de soude en présence de rouge congo ; l'acidité de la solution était ainsi connue au temps zéro ; 9 ampoules contenant chacune 5 cm³ de cette solution étaient plongées dans un bain d'eau bouillante. Après chaque 1/2 heure une ampoule était prélevée, refroidie et l'acidité du mélange était titrée. Ici encore pour chaque substance deux séries de mesures ont été effectuées.

Préparation des dérivés cinnamiques.

Tous ces composés étaient déjà connus et certains d'entre eux avaient été obtenus par différentes méthodes.

Nous avons choisi parmi ces méthodes celles qui étaient susceptibles de nous donner des produits purs exempts de substances secondaires absorbantes.

Synthèse des acides cinnamiques. — Les acides cinnamiques et méthylcinnamiques ont été préparés par la méthode de Perkin (19) : cette dernière consiste à traiter un aldéhyde aromatique par un sel de sodium en présence de l'anhydride de cet acide :

$$Ar.CHO + R.CH^2.CO^2Na \longrightarrow Ar.CH{=}CH.CO^2Na$$

(19) Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1877, t. 31, p. 393.

C'est ainsi que pour obtenir l'acide α-méthylcinnamique nous avons chauffé en tubes scellés pendant 6 heures à 180° un mélange de 20 g. d'aldéhyde benzoïque et de 30 g. d'anhydride propionique (tous deux fraîchement distillés) avec 10 g. de propionate de sodium pulvérisé et soigneusement desséché. On verse ensuite le mélange dans H^2O, puis on chasse par entraînement à la vapeur d'eau l'excès d'aldéhyde. Le résidu est ensuite neutralisé par CO^3Na^2, filtré à chaud puis acidulé par ClH. Après avoir été traité par du noir animal très pur, l'acide est purifié par des cristallisations répétées dans de l'alcool à 95°.

L'acide β méthylcinnamique a été préparé par saponification de son éther dont nous traiterons plus loin de la synthèse.

L'acide α cyancinnamique a été préparé par deux méthodes différentes : l'une d'elles préconisée par Fiquet (20) consiste à chauffer un mélange équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanacétique à 120°. On arrête de chauffer quand le mélange entre en ébullition, on laisse refroidir, puis on traite le tout par de l'eau ; on entraîne à la vapeur d'eau, pour éliminer l'excès d'aldéhyde benzoïque. L'acide est ensuite purifié comme il vient d'être dit pour les acides cinnamiques.

Ce composé a été également obtenu par saponification de son éther dont nous exposerons plus loin la synthèse. *Enfin l'acide hydrocinnamique* a été préparé par la méthode classique qui consiste à traiter un halogénure par CNK et hydrolyser le nitrile obtenu.

Synthèse des éthers cinnamiques. — Le cinnamate d'éthyle a été préparé en utilisant la méthode suivante : 100 g. d'acide, 100 g. d'alcool absolu et 20 g. de SO^4H^2 concentré (à 94 0/0) furent chauffés au bain-marie pendant 7 à 8 heures. On chasse ensuite l'alcool en excès, on ajoute de l'eau au résidu, on lave la solution éthérée avec CO^3Na^2, on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Après le traitement habituel on distille l'éther sous pression réduite. C'est un liquide bouillant à 130-131° sous 15 mm.

α-Méthylcinnamate d'éthyle. — Nous avons employé la méthode de Claisen (21) pour obtenir cet éther. On introduit dans un ballon 5 g. de sodium en fil, environ 100 g. de propionate d'éthyle et l'on verse goutte à goutte sur ce mélange 25 g. d'aldéhyde benzoïque ; on laisse refroidir, on agite de temps en temps le mélange : puis ce dernier est refroidi vers — 14°, (mélange de glace et de ClH) puis abandonné pendant 24 heures à la température ordinaire. Après ce temps on ajoute 30 g. d'acide acétique cristallisable et de l'eau, on épuise avec de l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau, puis avec une solution de CO^3Na^2, etc...

L'éther ainsi obtenu est très soigneusement fractionné. Le rendement en éther pur, distillant à 150° sous 15 mm., est de 25 g.

L'éther α cyanocinnamique a été préparé par la même méthode en faisant agir des quantités équimoléculaires d'éther cyanacétique

(20) FIQUET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 7, p. 11 ; *Ann. Chim.* (6), t. 29, p. 442.
(21) CLAISEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1890), t. 23, p. 978.

et d'aldéhyde beuzoïque en présence de sodium métallique; la température ayant été maintenue au-dessous de 13°.

Les éthers β méthyl et α.β-diméthylcinnamiques ont été préparés par la méthode de Réformasky (22) qui consiste à faire agir Zn ou Mg sur un mélange d'éther α halogéné et d'aldéhyde ou de cétone suivant le cas, et à déshydrater l'éther-sel alcool tertiaire ainsi obtenu. Ces réactions peuvent être, pour les éthers α méthyl et α.β diméthylcinnamiques, résumées par le schéma suivant :

$$C^6H^5.CO.CH^3 + Br.CH^2.COOC^2H^5 \rightarrow$$

$$C^6H^5C\begin{cases}CH^3 \\ \text{—}CH^2COOC^2H^5 \\ OH\end{cases} \rightarrow C^6H^5C(CH^3){=}CH.COOC^2H^5$$

$$C^6H^5.CO.CH^3 + CH^3.BrCH.COOC^2H^5 \rightarrow$$

$$C^6H^5.C\begin{cases}CH^3 \\ \text{—}CH(CH^3).COOC^2H^5 \\ OH\end{cases} \rightarrow C^6H^5.C(CH^3){=}C(CH^3).COOC^2H^5$$

Synthèse des amides cinnamiques. — De façon tout à fait générale nous avons préparé les amides par action de NH^3 sur les chlorures d'acides obtenus eux-mêmes par action de $SOCl^2$ (bien purifié) sur les acides.

Les amides ainsi obtenues à l'état déjà pur, ont été purifiées par cristallisations répétées dans de l'alcool.

N° 19. — Dosage colorimétrique de petites quantités de plomb en présence d'étain dans les matières organiques par M. A. MACHEBŒUF, H. CHEFTEL et J. BLASS.

25.11.1932.

Après avoir passé en revue les principales méthodes proposées jusqu'ici pour le dosage du plomb, les auteurs étudient un dosage colorimétrique au sulfure de plomb où la séparation, à l'état de sulfate, est obtenue quantitativement, même pour de faibles quantités de Pb, en modifiant la technique de Owe.

A cet effet, ils emploient : l'addition de SO^4Ca pour entraîner le précipité, la centrifugation, et le lavage systématique répété de tous les récipients employés.

Le sulfate de plomb est ensuite dissous dans l'acétate d'ammonium. Lorsqu'on opère sur 0,2 mg. de Pb, l'erreur ne dépasse pas 6 0/0, et elle est de l'ordre de 1 0/0 si, pour comparer les teintes, on fait usage d'un colorimètre à cellule photoélectrique.

Le dosage de petites quantités de plomb en présence d'étain dans les matières organiques — tel que le cas peut parfois se présenter dans l'examen de produits conservés dans des récipients en fer-

(22) Réformasky, *J. R. C. S.*, t. 22, p. 49.

blanc — se heurte dès le premier abord à une difficulté : l'absence d'une méthode d'analyse suffisamment précise et rapide.

En premier lieu, il faut procéder à la destruction de la matière organique, opération qu'il est indispensable de faire par voie humide à cause de la volatilité des sels de plomb et d'étain.

En deuxième lieu, il faut effectuer la séparation de l'étain, facile à obtenir lorsqu'on analyse un alliage, mais qui demande des précautions spéciales lorsque la simple attaque par l'acide nitrique, insuffisante à la minéralisation du produit, ne peut pas être employée.

En troisième et dernier lieu, pour que les opérations, et surtout la destruction, soient assez rapides, il faut pouvoir opérer sur de petites quantités de substance : on doit donc s'adresser à une réaction quantitative du plomb dont la sensibilité soit assez grande.

Destruction des matières organiques.

La volatilité de certains composés du plomb et de l'étain est bien connue, et une destruction par calcination expose toujours à des pertes, quelques précautions que l'on prenne. Nous avons néanmoins tenu à effectuer quelques essais dans ce sens, et avons été conduits rapidement à exclure de notre méthode la destruction par voie sèche.

Danckwortt et Ude (1) emploient, pour la destruction, la méthode d'Orfila, en deux temps : traitement par l'acide nitrique concentré, d'abord à froid puis ensuite à chaud, et calcination très modérée dans une capsule en fonte. La technique est assez compliquée, au début de l'attaque, le produit mousse beaucoup, et le danger de perte par volatilisation subsiste d'ailleurs toujours.

Owe (2), pour le dosage du plomb en présence de l'étain, emploie la destruction sulfonitrique.

Schneider (3) objecte à cette méthode de donner lieu à des pertes : mais nous avons pu constater que ce n'est pas le cas si l'on prend les précautions voulues pour recueillir quantitativement le SO^4Pb précipité. C'est en définitive à la destruction sulfonitrique classique que nous nous sommes adressés, ainsi que la plupart des auteurs.

Séparation de l'étain.

Lorsqu'il s'agit de doser le plomb dans un alliage, ou dans un mélange avec d'autres métaux, dans l'étamage du fer-blanc par exemple, le plus simple est de s'adresser à l'acide nitrique concentré, qui transforme l'étain en acide métastannique insoluble. C'est une méthode classique, qu'emploient entre autres Delia Crose (4) et Serger (5).

(1) DANCKWORTT et UDE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **36**, p. 712.
(2) A. W. OWE, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1926, t. 51, p. 216.
(3) SCHNEIDER, *Oesterr. Z. Berg-Hütt.*, t. **46**, p. 421, cité d'après U. WEBER, *Z. Anal. Chem.*, t. **41**, p. 653.
(4) DELLA CROSE, *Ann. Chim. Anal.*, 1909, t. **14**, p. 245.
(5) H. SERGER, *Z. Untersuch. Lebensm*, 1913, t. **25**, p. 465.

Owe (2) qui opère en solution alcaline pour l'analyse de l'étamage, sépare le plomb à l'état de SPb par le sulfure d'ammonium, alors que l'étain reste en solution. Mais il emploie la séparation à l'état de SO^4Pb, à l'aide d'alcool, lorsqu'il effectue le dosage sur des matières organiques. Le sulfate de plomb est ensuite remis en solution grâce à de l'acétate d'ammonium.

Winkler (6) avait déjà étudié certains détails de la précipitation de SO^4Pb, et il observe que l'emploi d'alcool n'est indispensable qu'en présence d'assez grandes quantités d'autres métaux : en général, il effectue la précipitation par $SO^4(NH^4)^2$ et il se sert, pour le lavage du précipité, d'eau saturée à froid de SO^4Pb.

Dans le cas des alliages, on peut également attaquer par un mélange de ClH et NO^3H, et séparer le plomb à l'état de chlorure en solution alcoolique.

Dans notre cas, puisque nous nous adressions à la destruction sulfo-nitrique, nous avions le plomb à l'état de sulfate ; nous avons donc procédé à la séparation à l'aide d'alcool qui ne dissout pas SO^4Pb mais ne précipite pas le sulfate d'étain, mais en modifiant la technique de Owe de manière à pouvoir opérer sur 1 ou 2 grammes de matière, au lieu de 40 ou 50 grammes. Tout d'abord, nous avons adopté l'addition de SO^4Ca pour entraîner la faible quantité de SO^4Pb, ce qui est conseillé dans les « Methods of Analysis » de l'Association américaine des chimistes agronomes (7). Ensuite, pour accélérer le rassemblement du précipité, nous nous sommes servis de la centrifugation, que Danckwortt et Ude (1) et Geilmann et Höltje (8) emploient après la précipitation du plomb à l'état de chromate. Nous avons enfin pris soin, pour les opérations de lavage du précipité, de passer d'abord toutes les solutions dans le ballon où l'on avait effectué la destruction, afin d'enlever même les dernières traces de SO^4Pb qui auraient pu y rester. De plus, l'emploi d'un filtre d'iéna de faible porosité (type G^4) nous a permis d'effectuer la filtration dans de très bonnes conditions de précision et de rapidité, sans avoir à noter les inconvénients signalés par Ciurea (9), qui voyait parfois son précipité passer à travers les filtres en papier. Cet auteur, après la destruction sulfo-nitrique, précipite le plomb par SH^2, laisse déposer pendant 24 heures, reprend par l'acide nitrique et ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool. Il filtre enfin, en répétant 3 fois le traitement à l'alcool, et en attendant 24 heures avant chaque filtration. Le filtre est ensuite calciné, et le plomb est séparé de l'étain par une fusion alcaline que l'on reprend par $S(NH^4)^2$. Le plomb et une partie du platine provenant des ustensiles ne sont pas dissous : on filtre et on sépare le plomb en traitant le résidu par l'acide nitrique et en reprécipitant, après filtration, par SH^2. Le sulfure de plomb ainsi obtenu est

(6) L. W. Winkler, *Z. angew. Chemie*, 1922, t. **35**, p. 662 et 715.

(7) *Official and tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.* p. 311, 2e édition, 535 pages, Washington, D. C., 1925.

(8) W. Geilmann et R. Höltje, *Z. anorg. Chem.*, 1926, t. **152**, p. 59.

(9) V. Ciurea, *Thèse Faculté des Sciences de Paris*, 1930.

dissous à nouveau dans NO^3H, puis précipité enfin comme sulfate que l'on recueille après 24 heures et que l'on pèse à la microbalance. Ce procédé, extrêmement long (120 heures) et compliqué, donne une erreur qui n'est jamais inférieure à 5 0/0 lorsqu'on opère sur quelques dixièmes de milligrammes de plomb.

Dosage du plomb.

Pour le dosage du plomb, la pesée directe de petites quantités de SO^4Pb n'est pas pratique, car il faut dans ce cas procéder à une purification du précipité, ce qui risque de provoquer des pertes.

Le dosage de Pb par la titration au bichromate ou au chromate a été étudié par de nombreux auteurs, Owe (2), en opérant en présence d'étain et en partant de 40 g. d'échantillon, dose ce métal à environ 1 mg près. Kolthoff (10) et Kuhlmann et Grossfield (11) proposent l'emploi de chromate à la place de bichromate, pour obtenir un meilleur précipité de CrO^4Pb. Danckwortt et Ude (1) recommandent d'ajouter la solution plombique à la solution de bichromate et non inversement, lorsque l'on a affaire à une solution très diluée. Ils opèrent sur le plomb en solution à l'état d'acétate, accélèrent le rassemblement du précipité par la centrifugation, et dissolvent ensuite le CrO^4Pb dans l'acide nitrique : la solution ainsi obtenue est additionnée de IK, et l'iode mis en liberté est titré au thiosulfate *n*/100. Cette méthode leur donne une erreur de 10 0/0 lorsque la quantité totale de Pb est de 0,2 mg. Geilmann et Holtje, dans une étude très approfondie sur les meilleures conditions d'emploi du bichromate, précipitent à chaud le CrO^4Pb, centrifugent et titrent le bichromate en excès par du thiosulfate *n*/100. Ils arrivent ainsi à doser le plomb au centième de milligramme près. La séparation du plomb comme IO^3Pb leur donne aussi de très bons résultats lorsqu'ils titrent l'excès de réactif.

Necke, Schmidt et Klostermann (12), en se basant sur les recherches de Arnold et Menzel (13) et Trillat (14), étudient l'oxydation du plomb, en solution acétique, avec le brome ou l'hypochlorite, et emploient la réaction colorimétrique au tétradiamidodiphénylméthane, dont la sensibilité est très grande, mais que donnent en général tous les peroxydes et les oxydants. Kuhn (15) transforme également le plomb en PbO^2 par l'eau oxygénée et le brome, et titre au thiosulfate en présence de IK. Bollenbach (16) oxyde en solution alcaline par MnO^4K, et titre le réactif en excès par une solution plombique étalon. Ces dosages par oxydation, tout en rendant les

(10) J. M. Kolthoff, *Pharm. Weekbl.*, 1920, t. **57**, p. 934, cité d'après (11).
(11) J. Kuhlmann et J. Grossfield, *Z. Unters. Lebensm.*, 1925, t. **49**, p. 270.
(12) A. Necke, P. Schmidt et M. Klostermann, *Deutsche mediz. Wochenschr.*, 1926, t. **52**, p. 1855.
(13) C. Arnold et C. Menzel, *Z. angew. Chem.*, 1902, p. 1093, cité d'après [12].
(14) Trillat, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1205.
(15) B. Kuhn, *Arb. aus dem Kais. Gesundheitsamte*, 1905, t. **23**, p. 389.
(16) Bollenbach, *Z. anal. Chem.*, 1907, t. **46**, p. 582.

opérations plus compliquées, ne paraissent pas donner des résultats meilleurs que ceux que l'on obtient par le bichromate.

Krans et Ficklen (17), pour étudier la teneur en plomb de l'air, précipitent le plomb comme chromate et déterminent ensuite colorimétriquement, par la *s*-diphénylcarbazide, l'ion $(CrO^4)^{--}$, qui donne une coloration rose. Cette méthode est moins simple que celle de Geilmann et Holtje, et, si l'on tient compte des observations de ces derniers, ne paraît pas devoir atteindre la même précision. Parmi les méthodes colorimétriques, la plus employée et en même temps l'une des plus sensibles, est celle du sulfure de plomb, étudiée par Winkler (8) et par Wondstra (19), et employée par Serger (5).

Sa simplicité nous a portés à l'essayer : et les résultats que nous avons obtenus, associés à la rapidité des opérations, montrent qu'elle n'est pas sans avantages.

Technique des opérations.

a) 1 à 2 grammes de substance (contenant 0,15 à 0,25 mg. de Pb) sont placés dans un ballon Kjeldahl de 250 cm³, et additionnés de 1 cm³ de SO^4H^2 et 1 cm³ de NO^3H. On chauffe et on ajoute par petites portions de l'acide nitrique jusqu'à destruction complète. On termine en ajoutant 3 cm³ d'eau et en chauffant jusqu'aux premières fumées blanches.

b) On transvase le contenu du ballon dans un tube à centrifugeuse en Pyrex (35 mm. × 120 mm.). On rince quatre fois le ballon avec 1 cm³ d'eau chaque fois, et l'on verse ces eaux de lavage dans le tube à centrifugeuse.

c) On ajoute au liquide 0,2 g. de SO^4Ca, préalablement pulvérisé et délayé dans de l'eau jusqu'à former une pâte.

d) On ajoute au liquide, qui doit être complètement froid, 10 cm³ d'alcool dilué acidifié (3 lit. d'eau + 80 cm³ de SO^4H^2 conc. + 800 cm³ d'alcool à 95°). Chaque portion d'alcool, avant d'être versée dans le tube à centrifugeuse, est passée dans le ballon Kjeldahl pour en compléter le lavage.

e) On agite, et on centrifuge pendant 5 minutes (5.000 t/m).

f) On décante sur un filtre Iéna G.4.

g) On répète encore deux fois les opérations *d*), *e*) et *f*).

h) On ajoute 10 cm³ d'alcool ordinaire à 70°, toujours en rinçant le ballon Kjeldahl, on agite, on centrifuge et on décante.

i) On répète l'opération *h*) jusqu'à ce que l'alcool qui passe par le filtre ne soit presque plus acide au tournesol (3 fois).

j) On ajoute au précipité au fond du tube 10 cm³ d'une solution

(17) E. W. Krans et J. B. Ficklen, *J. Ind. Hygiene*, 1931, t. 13, 4, p. 140.
(18) L. Winkler, *Z. angew. Chem.*, 1913, t. 26, p, 38.
(19) U. W. Wondstra, *Z. anorg. Chem.*, 1908, t. 58, p. 168.

d'acétate d'ammonium (à 240 g. par litre). On chauffe directement le tube à la flamme, jusqu'à ébullition et on filtre chaud sur le même filtre.

k) On répète 4 fois l'opération *j*). Le précipité se dissout complètement. On rince également une fois le ballon Kjeldahl avec 10 cm³ d'acétate bouillant.

l) On obtient ainsi 50 à 60 cm³ de filtrat, que l'on évapore dans une capsule au bain-marie jusqu'à un volume de 10 cm³ environ.

m) On transvase dans un tube à essais (17 mm. $\times$ 170 mm) en rinçant la capsule avec 1 ou 2 cm³ d'eau. On amène à 15 cm³. (Les tubes à essais ont été préalablement gradués à 15 cm³ et choisis parmi ceux qui ont le même diamètre).

n) On ajoute 1,5 cm³ de solution de gélatine pure à 5 0/0 et 2 cm³ d'eau saturée d'hydrogène sulfuré. On agite et on compare avec une gamme préparée d'avance.

Pour la préparation de la gamme, on emploie une solution d'acétate d'ammonium à 800 g. par litre (avant de compléter le volume, neutraliser par de l'acide acétique) et une solution d'acétate de plomb dont 1 cm³ correspond à 0,1 mg. de Pb. Il ne faut pas omettre de contrôler le titre de cette solution étalon par une méthode macro-analytique en opérant sur une quantité assez grande de liqueur. On place dans des tubes à essais, calibrés et gradués comme on vient de le dire, des quantités de solution plombique correspondant à 0.150 ; 0,175 ; 0,200 ; 0,225 ; 0,250 mg. de Pb, on ajoute la solution d'acétate d'ammonium, la gélatine et l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

La durée de ces opérations, qui peuvent de prime abord paraître compliquées, ne dépasse pas 4-5 heures en tout : la destruction demande 30 minutes environ, et c'est l'évaporation de la liqueur filtrée qui prend le plus de temps. Il faut remarquer d'autre part, qu'il est aisé de conduire 4 ou 6 dosages parallèlement, suivant le nombre de tubes que peut recevoir la centrifugeuse.

Exactitude de la méthode.

Dans les limites indiquées pour la gamme, il est facile, avec un peu d'expérience, de situer le tube à examiner entre deux termes successifs : on a donc une erreur $\pm$ 0,0125 mg., ce qui donne une exactitude de 6 0/0 environ lorsqu'on opère sur 0,2 mg. Avec un simple colorimètre on pourrait au moins doubler cette précision. Par l'emploi d'une cellule photo-électrique, et à l'aide d'écrans colorés appropriés, nous avons pu d'ailleurs augmenter la sensibilité de 5 fois environ.

Des essais effectués en présence de 5 mg. d'étain, et de 0,5 g. de sucre ou de 1 g. de viande, avec des quantités de Pb allant de 0,1 à 0,5 mg., nous ont permis de retrouver toujours exactement, aux erreurs d'expérience près, la quantité de Pb introduite :

Sucre 0,5 Sn 5 mg. Introduit	Trouvé	Viande 1 g. Sn 5 mg. Introduit	Trouvé
0,1 mg. Pb	0,1 mg. Pb	0,2 mg. Pb	0,2 mg. Pb
0,2 — —	0,2 — —	0,2 — —	0,2 — —
0,5 — —	0,5 — —	0,5 — —	0,5 — —
0,1 — —	0,1 — —		
0,2 — —	0,2 — —		
0,3 — —	0,3 — —		
0,4 — —	0,4 — —		
0,5 — —	0,5 — —		

Le bismuth et le mercure, même en quantité plus grande que le plomb, ne gênent pas le dosage. Au contraire l'argent, sans effet lorsque sa quantité est de l'ordre de 0,1 mg. donne une erreur par excès lorsqu'il est plus abondant.

Nous avons étudié cette méthode en vue de recherches sur les matières alimentaires, et en particulier sur les produits conservés en boîtes de fer blanc.

(Laboratoire de recherches biologiques
des Etablissements J. J. Carnaud, Forges de Basse-Indre.)

N° 20. — Transformations des sucres en milieu ammoniacal, à la température ordinaire. II. Formation d'imidazols à partir du lévulose, de l'ammoniaque et de divers oxydes métalliques, à l'abri de l'air et dans un courant d'air; par Jacques PARROD.

(26.11.1932.)

Le lévulose, en milieu ammoniacal, en présence de divers hydroxydes métalliques (Zn, Ca, Fe^{II}, Fe^{III}, Mn), ou bien en l'absence de métal, à la température ordinaire, à l'abri de l'air, fournit le méthyl-4-imidazol. Dans le cas de Mn, on obtient en outre l'oxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol.

Si on fait barboter un courant d'air dans la solution, on obtient l'oxyméthyl-4-imidazol (pas de métal, Fe^{II}, Fe^{III}, Mn), et le méthyl-4-imidazol (Ca).

Dans un premier mémoire (1), j'ai indiqué l'intérêt biologique présenté par l'étude des transformations subies par les sucres en milieu ammoniacal, à la température du laboratoire, et communiqué les résultats obtenus en ce qui concerne l'oxydation de différents sucres (hexoses, pentoses, dioxyacétone) par l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxygène de l'air. Les produits formés dans

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 51, p. 1424-1932.

ces conditions sont principalement des dérivés de l'imidazol, noyau azoté entrant dans la constitution des uucléoprotéines.

Ce second mémoire est consacré à l'étude des produits qui prennent naissance à partir du lévulose, à l'abri de l'air, ou au contraire dans un courant d'air, lorsqu'on substitue au cuivre une série d'autres métaux, choisis parmi ceux qui jouent un rôle important chez les êtres vivants, et aussi lorsqu'on opère en l'absence de métal. Le lévulose a été choisi de préférence aux autres sucres, car il avait donné lieu, dans le cas du cuivre, à une réaction plus rapide.

Conditions des expériences.

Afin que les résultats soient comparables à ceux obtenus dans le cas de l'hydroxyde de cuivre ammoniacal, les expériences ont été conduites de façon presque identique. Les concentrations en métal différent, car la solubilité des hydroxydes métalliques en présence de lévulose et d'ammoniaque varient avec le métal correspondant. La durée du traitement a été prolongée uniformément à 60 jours.

On prépare une solution contenant 1 mol.-g. de lévulose (180 g.) et un sulfate métallique : sulfate ferreux 4/10 mol.-g.; ou sulfate ferrique 2/10 mol.-g ; ou sulfate de manganèse 8/10 mol.-g.

Dans le cas de Zn et Ca, ces métaux sont ajoutés sous forme d'hydroxyde : hydroxyde de zinc, quantité préparée à partir de 2 mol.-g. de sulfate de zinc ; ou chaux 16/10 mol.-g.

On ajoute ensuite 16 mol.-g. d'ammoniac (1500 cm^3 en solution à 20 0/0) et on complète à 4 litres avec de l'eau distillée.

Après addition d'ammoniaque, les hydroxydes introduits directement dans le mélange, ou formés sur place à partir des sulfates, se dissolvent presque entièrement.

Dans le cas de CaO, on observe ensuite une véritable prise en masse due à la formation d'une combinaison calcique insoluble du lévulose, puis tout se redissout peu à peu, et au bout de 24 heures, la dissolution est de nouveau totale.

Une expérience a été faite également en l'absence de métal.

Une première série de flacons est soigneusement bouchée avec des bouchons de caoutchouc.

Dans une deuxième série on fait barboter de lents courants d'air.

En général, un précipité peu important se forme lentement qui ne contient pas d'azote. Dans le cas de Zn, un précipité important et riche en azote se dépose. En l'absence de métal, la solution reste limpide.

Au bout de deux mois, on procède à l'analyse, bien que les réactions ne paraissent pas terminées.

(2) L'action de l'hydroxyde de zinc ammoniacal sur différents sucres a déjà étudiée par A. Windaus, F. Knoop, etc. (Voir mémoire I.)

Résultats des expériences.

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Oxyde ou sel en mol.-g. par litre	Durée de l'expér. en jours	Poids en g. des différents produits obtenus à partir de 100 g. de sucre			
		(A) à l'abri de l'air		(B) courant d'air	
		Méthyl-4-imidazol)	Oxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol	Méthyl-4-imidazol	Oxyméthyl-4-imidazol
Pas de métal..........	60	0,6			0,4
$Zn(OH)^2$ 1/2 mol.-g....	60	10			
$Ca(OH)^2$ 2/5 mol.-g....	60	0,4		0,7	
SO^4Fe 1/10 mol.-g.....	60	2			0,2
$(SO^4)^3Fe^2$ 1/20 mol.-g..	60				1,2
SO^4Mn 1/5 mol.-g......	60	3	3		0,2

Il se forme souvent des produits résineux, et les rendements sont en général moins bons que dans les expériences avec l'hydroxyde de cuivre ammoniacal.

A l'abri de l'air, se forme en général (sauf peut-être avec $(SO^4)^3Fe^2$) le méthyl-4-imidazol (I), déjà obtenu par A. Windaus et F. Knoop avec l'hydroxyde de zinc.

Lorsqu'on utilise SO^4Mn, il est possible d'isoler en outre une base présentant les caractères des imidazols (précipitation par le nitrate d'argent ammoniacal et coloration rouge par le *p*-diazobenzènesulfonate de sodium) et de formule brute $C^5H^8ON^2$. C'est probablement l'oxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol (II), qui jusque-là n'avait pas été décrit.

```
   //N—C.CH³                 //N—C.CH³           //N—C.CH²OH
CH<     ||     CH²OH.C<     ||       CH<     ||
   \NH.CH                    \NH.CH              \NH.CH
    (I)                       (II)                (III)
```

Dans un courant d'air, le méthyl-4-imidazol se forme encore en présence de chaux, mais dans les autres expériences, on obtient des quantités variables d'oxyméthyl-4-imidazol (III).

Ce dernier avait été obtenu à partir du lévulose et de l'hydroxyde de cuivre ammoniacal, en même temps que l'imidazol et le (*d-arabino*)tétraoxybutyl-4-imidazol.

Il est inutile d'indiquer à nouveau les hypothèses simples qui rendent compte de la formation des divers imidazols isolés à partir des sucres, car elles sont exposées de façon détaillée dans le premier mémoire. Il suffit de signaler que l'oxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol (formule II) prendrait naissance par condensation du méthyl-glyoxal avec l'aldéhyde glycolique et l'ammoniac.

Propriétés et caractérisation des combinaisons isolées (3).

Méthyl-4-imidazol $C^4H^6N^2$. — On le purifie par distillation. Il se présente alors sous forme d'une masse blanche cristalline, hygros-

(3) Les dosages de C et H ont été faits obligeamment par M. Robert Levaillant.

copique F. 55°, $Eb_{760} = 263°$. Solnble dans l'eau, l'alcool, un peu moins dans l'éther.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 57,95 ; H 0/0, 7,46 ; N 0/0, 34,00. — Calculé : C 0/0, 58,48 ; H 0/0, 7,49 ; N 0/0, 34,14.

Oxalate (acétone à 75 0/0, F. = 205-206°.
Picrate. — Aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude F. = 159°.

Oxyméthyl-4-imidazol. — (Voir mémoire I.)

Oxyméthyl-2-méthyl-4-imidazol. $C^5H^8ON^2$. — Paillettes cristallines (eau) F. = 129°, solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans l'éther.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 53,23 ; H 0/0, 7,13 ; N 0/0, 25,20. — Calculé : C 0/0, 53,57 ; H 0/0, 7,20 ; N 0/0, 24,99.

Picrate. — Aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide F. = 82°.

Procédés de traitement.

Les conditions expérimentales ont été décrites p. 197.

Cas du zinc. — Le précipité, constitué en majeure partie par une combinaison zincique du méthyl-4-imidazol est traité comme celui obtenu à partir de l'hydroxyde de cuivre (mémoire I).

Le filtrat, évaporé à sec, puis traité de la même façon fournit encore une petite quantité de méthyl-4-imidazol.

Autres cas. — On commence par chasser NH^3 en évaporant en présence d'un excès de baryte (cette addition est inutile dans le cas de CaO). Après élimination de Ba par SO^4H^2 ou de Ca par $C^2O^4H^2$, en quantité juste suffisante, on verse peu à peu, en agitant une solution d'acide phosphotungstique à 40 0/0, jusqu'à ce qu'une goutte ne provoque plus aucun louche dans une prise d'essai de 10 cm³, après 5 minutes. On abandonne une nuit, car les phosphotungstates microcristallins précipitent lentement. On filtre, lave à l'eau froide. Le phosphotungstate peut être séché, mais il est préférable de le conserver humide pour le traitement ultérieur par la baryte. Pour en avoir le poids approximatif, on détermine la proportion d'eau sur une prise d'essai qu'on sèche dans l'étuve à vide à 60°.

Le phosphotungstate encore humide est délayé dans l'eau. Il est commode que le volume soit d'environ 500 cm³ pour 100 g. de phosphotungstate sec. On ajoute un excès d'une solution chaude de baryte à 40 0/0, soit environ 300 à 400 cm³. On agite fortement, laisse 2 heures, en prenant soin d'agiter de temps à autre. On vérifie qu'une prise d'essai filtrée ne donne aucun louche avec de l'eau de baryte, et au contraire donne un précipité sous l'action de

CO^2. On essore, lave, fait passer CO^2 dans l'ensemble des filtrats, lave, évapore à sec dans le vide.

On reprend plusieurs fois par l'alcool à 90 0/0 à l'ébullition à reflux. Il reste dans le ballon un résidu plus ou moins important (sels de Ba azotés, CO^3Ba, etc.). La solution alcoolique évaporée à sec dans le vide est reprise par l'eau, décolorée au noir s'il y a lieu.

On sépare ensuite les bases par précipitation fractionnée par l'acide picrique. (Voir les détails dans le mémoire I, ainsi que les procédés de préparation des bases à partir des picrates.)

Institut de Biologie Physico-chimique
(Fondation Edmond de Rothschild), Laboratoire de M. Pierre Girard.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. C. EICHNER, F. TROMBE, H. PINCK, A. STIEBER, L. O. GILL, présentés à la dernière séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

Le Professeur PIERONI, Antonio, de l'Université de Parme (Institut de chimie pharmaceutique et de toxicologie), présenté par les Professeurs MAMELI et SBORGI.

M. SHABETAI, C. R., docteur de l'Université de Paris, Conseil des Recherches sur le Coton, section chimique, Ghiseh, près le Caire, Egypte, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

M. Albert GOSSELIN, ingénieur E. P. C. I., 12, rue de l'Avalasse, Rouen, présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

Mlle PERNOT, docteur ès sciences, assistante à la Faculté des Sciences de la Faculté de Besançon, présentée par MM. TOURNEUX et JACQUEMAIN.

Mme WALTER-LÉVY, 21, rue du Val-de-Grâce, présentée par MM. G. URBAIN et P. JOB.

Mlle Denise SONTAG, 31, Chaussée Jules-César, à Franconville (S.-et-O.), présentée par MM. L. PALFRAY et S. SABETAY.

M. AMIEL, agrégé des Sciences physiques, 33, rue Gay-Lussac, Paris (5e), présenté par MM. PASCAL et GUICHARD.

M. le PRÉSIDENT signale que M. Robert TRUFFAULT, 17, rue des Jancelins, Epernay (Marne), a adressé un pli cacheté inscrit le 28 janvier 1933, sous le n° 606.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Atti della Societa Italiana per il progresso delle Scienze, 20e Session, Milan, 12-18 septembre 1931, 3 vol. in-4°, Rome, 1932.

Atti della Societa italiana per il progresso delle Scienze, Index de la 2e série (sessions 1921 à 1931), 1 vol. in-4°, Rome, 1932.

British chemicals and their Manufacturers, 1 vol. in-8°, Associated of British Chemical Manufacturers, London, 1933.

Traité de Chimie minérale publié sous la direction de M. Paul PASCAL, tome IV, ANTIMOINE, BISMUTH, VANADIUM, NIOBIUM, TAN-

TALE, BORE, 1 vol. grand in-8°, 830 pages avec 55 figures, 120 fr., Masson, Paris, 1933.

Les Colloïdes. Leurs gelées et leurs solutions, par Paul BARY (2e édition, refondue et mise à jour), 1 vol. in-8°, 580 pages, Dunod, 1933.

Sur les combinaisons de l'acide borique et des composés polyhydroxylés.

M. DARMOIS présente quelques observations à propos d'un travail récent de N. Vermaas (*Rec. Trav. Chim.*, t. **51**, p. 67 et 955; 1932). Cet auteur étudie les équilibres acide borique-diol-potasse en mesurant les p_H de divers mélanges. On effectue par ex. les mélanges acide borique-mannite en solution aqueuse et on titre par HOK. On appelle b et d les conc. initiales de l'acide borique et de la mannite, a la quantité de HOK ajoutée; on suppose de plus que les ions formés ont pour formule $[BD^2]^-$, où D est la mannite (diol). La loi d'action de masses appliquée à la façon habituelle, c.-à-d. *avec les concentrations*, donne de suite : $[H^+] \cdot \frac{a}{(b-a)(d-2a)^2} = K$, ce qui, en appelant m la fraction, s'écrit :

$$\log m - p_H = C \tag{1}$$

D'après Vermaas les résultats pour le titrage de 10 cm³ d'un mélange pour lequel $b:d = 1:4$ ($b = 0{,}0923$) avec HOK 0,923 n donnent pour C des valeurs assez constantes, d'où il déduit l'existence d'ions $(BD^2)^-$ Ce résultat est en contradiction complète avec les mesures effectuées dans le laboratoire de M. Darmois en utilisant la méthode des variations continues appliquée au pouvoir rotatoire. On mélange des solutions équimoléculaires de mannite et de borate BO^2Na, de façon à mettre dans 50 cm³ une quantité de mannite croissant de 0 à 50; on mesure ensuite la rotation du mélange sous 5 dm. Avec des solutions normales, on obtient les résultats suivants :

Volume de mannite	0	10	20	25	30	40	50
α_{5780}	0	8,15	10,19	10,85	9,50	7,60	—0,20

ce qui donne nettement la composition BDNa pour le complexe.

On peut même étudier sa stabilité par le même procédé.

La contradiction des 2 résultats se lève facilement quand on remarque : 1° que Vermaas n'a pas fait la correction de concentration tenant à la variation du volume total par addition de soude; 2° que la loi d'action de masses doit s'appliquer *avec les activités*. La formule (1) s'écrit alors :

$$\log m - p_H + 2 \log f_1 = C \tag{2}$$

où f_1 est le coefficient d'activité d'un ion monovalent; f_1 varie avec la conc. totale en ions qui augmente constamment au cours de la neutralisation et, comme on arrive finalement à une conc. 0,1 n

environ, log f_1 doit être voisin de —0,11. Si on suppose alors la formation d'ions BD^-, on arrive à la formule :

$$\log \frac{a}{(b-a)(d-a)} - p_H + 2\log f_1 = C \qquad (3)$$

Le tableau suivant donne $C' = \log \frac{a}{(b-a)(d-a)} - p_H$:

p_H	4,15	4,59	4,96	5,27	5,72
C′	3,25	3,36	3,40	3,42	3,50

La variation de C′ est continue et C′ augmente, ce qu'exige la formule (3); la différence (0,25) entre les nombres extrêmes est bien de l'ordre de $2 \times 0,11 = 0,22$.

Hydrogénation catalytique en milieu liquide. Etude de quelques fonctions.

M. G. Mignonac et Mlle L. Schwartz ont appliqué à la détermination des vitesses d'hydrogénation de quelques fonctions (cétones, composés éthyléniques et acétyléniques) les techniques mises en œuvre pour l'étude des solvants. Ici, également, la purification de la substance à hydrogéner a une très grande importance. Elle a été le mieux réalisée par un contact prolongé avec un catalyseur fraîchement préparé suivi d'une distillation en présence du catalyseur.

Pour les cétones et les composés éthyléniques, les vitesses diminuent avec l'accroissement du poids moléculaire. Cependant certaines influences structurales peuvent être observées.

Pour les composés acétyléniques, les dérivés bisubstitués se distinguent nettement des composés acétyléniques vrais; pour ces derniers la vitesse d'hydrogénation augmente brusquement après la fixation d'une molécule d'hydrogène, c'est-à-dire après la disparition du dérivé acétylénique vrai.

Mécanisme de l'hydrogénation catalytique du phénol.

M. G. Mignonac et Mlle L. Schwartz montrent que le phénol, en solution dans l'hexane, peut être hydrogéné à température peu élevée (16°); dans ces conditions les auteurs n'ont pu caractériser la cyclohexanone comme terme intermédiaire de l'hydrogénation. Ils montrent d'autre part que la déshydrogénation du cyclohexanol est possible à des températures peu élevées.

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1933.

Présidence de M. Matignon, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M. le professeur Piéroni, Mme Walter-Lévy, Mlle Pernot,

M[lle] D. SONTAG; MM. SHABETAI, Albert GOSSELIN, AMIEL, présentés à la précédente séance.

Sont proposés pour être membres de la Société :

MM. José BÉNAÏM, ingénieur-chimiste I. C. N., 7, rue de la Visitation, Nancy; Roger EVAIN, ingénieur-chimiste I. C. N., 18, rue de Guise, Nancy ; Joseph FRENKIEL, ingénieur-chimiste I. C. N., 1, rue Grandville, Nancy; Isaac KELNER, ingénieur-chimiste, 54, rue Henri-Déglin, Nancy; TSE-YEI-TUNG, licencié ès sciences, 1, rue Grandville, Nancy; Jean-Paul ZWILLING, ingénieur-chimiste I. C. N., 16, cours Léopold, Nancy ; présentés par MM. GUNTZ et COURTOT.

M. Ch. DEGENT, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, laboratoire de Chimie organique du Collège de France, place Marcellin-Berthelot, Paris (5e) ; présenté par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. Nathaniel THON, Laboratoire d'électrochimie, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e) ; présenté par MM. KRAVTZOFF et PIED.

M[lle] Simone DROIT, docteur en pharmacie, 9, avenue de Bourg-la-Reine, Fontenay-aux-Roses (Seine) ; présenté par M[lle] Marie-Thérèse FRANÇOIS et M. DELABY.

M. Paul GESTEAU, assitant à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e) ; présenté par MM. TASSILLY et DELABY.

M. le D[r] Jacques MÉTADIER, professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie, 21, rue de Clocheville, Tours; présenté par MM. J. PERRIN et DELABY.

M[me] L. S. MATHIEU-LÉVY, docteur ès sciences physiques, 33, boulevard Garibaldi, Paris (15e): présentée par MM. GUICHARD et GÉLOSO.

M. Roger CAZALA, pharmacien, place Voltaire, Châteauroux (Indre) ; présenté par MM. R. FABRE et E. KAHANE.

M. BUSSIT, pharmacien, interne des Hôpitaux, hôpital Laennec, 42, rue de Sèvres, Paris (15e) ; présenté par MM. PARROD et KAHANE.

M. Henri CASSAGNE, docteur en pharmacie, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, Institut Pasteur, Paris. M[me] Georgette LÉVY, docteur ès sciences, Institut Pasteur, Paris (6e).; présentés par MM. MACHEBŒUF et SANDOR.

M[lle] Madeleine MARQUIS, assistante au Laboratoire de physiologie de la Faculté de Médecine, 15, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris (6e); présentée par MM. G. URBAIN et R. MARQUIS.

M. Pierre URBAIN, maître de conférences à l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie de Paris, 1, rue Pierre-Curie, Montrouge (Seine); présenté par MM. R. MARQUIS et H. PIED.

M. Vahan DJEVAHIRDJIAN, ingénieur-chimiste, 158, rue de Longchamp (6e); présenté par MM. A. TCHAKIRIAN et H. PIED.

M. le PRÉSIDENT signale la réception de deux plis cachetés, l'un de M. André FLEURET, inscrit sons le numéro 607, déposé le 10 février 1933; et l'autre de M. J. RIBÉREAU-GAYON, inscrit sous le numéro 608, reçu le 16 février 1933.

La Société a reçu es ouvrages suivants :

I progressi dell' industria chimica italiana nel i decenno di regime fascista, 1 vol. in-4°, 550 pages, publié par i' « Associazone italiana di chimica », Roma, 1932.

Dizionario di chimica generale e industriale, 1er tome, lettres A à E par le Pr Michele Gina et le Dr Clara Gina-Lollini (Chimica agraria, biologica, bromatologica, farmaceutica, geologica, mineralogica, tecnologica, tossicologica), 1 vol. in-4° de 1083 p., 28 tableaux, et 565 figures, « Unione tipografico », Editrice-Torinèse Turin, 1933.

Archivo de Medicina legal, publiées sous la direction de M. le professeur Azevedo Neves, 4e vol., Lisbonne, 1931.

Electrolytic Conduction, par F. H. Newman, 1 vol. in-8°, 433 pages, Chapman et Halls, 1930.

Préparation du lanthane et du néodyme à l'état métallique.

M. F. Trombe, continuant les recherches qu'il a entreprises pour l'obtention des métaux des terres rares à partir de petites quantités de matière première (de l'ordre de 2 g.), a pu préparer le lanthane et le néodyme à l'état pratiquement pur.

Le mode opératoire consiste essentiellement à électrolyser un bain contenant 60 0/0 de chlorure anhydre de terre rare, 35 0/0 de chlorure de potassium et 5 0/0 de fluorure de calcium précipité. La cathode, tournante, est en molybdène; l'anode est constituée par un creuset de carbone contenant, dans sa partie inférieure, un petit creuset de quartz, ou mieux de porcelaine de fluorine pour éviter la présence de silice dans le métal.

Dans le cas du lanthane, la tension optimum est de 7 volts ; la densité cathodique, de 4 amp./cm^2; la température du bain, de 960-980° C. (Rt : 65 0/0).

Pour la préparation du néodyme, la température optimum est 1040-1060° C ; la densité de courant à la cathode, de 9 à 10 amp./cm^2. L'élévation de la tension améliore le rendement, (qui peut atteindre 65 0/0), mais occasionne la présence dans le néodyme d'une petite quantité de potassium, que l'on peut éliminer par fusion du métal dans le vide.

Les métaux obtenus, dont la pureté a été controlée par analyse spectrale, notamment en ce qui concerne le calcium, possèdent les constantes suivantes :

Pour le lanthane : F. $= 885° \pm 5°$; $d = 6,139$; dureté Brinell (bille de 5 mm.; 250 kg.) : 36.

Pour le néodyme : $d = 6,94$; dureté Brinell : 60.

Sur l'oxydation catalytique de corps organiques en phase gazeuse.

M. G. Charlot a étudié l'oxydation par l'air de différentes substances organiques en vapeur en présence de catalyseurs.

Il a constaté que, dans presque tous les cas, il y a à la fois des réactions d'oxydation partielle et des réactions d'oxydation totale.

En ce qui concerne la combustion totale, pour un catalyseur donné, le volume de gaz carbonique formé en un temps déterminé, à une température donnée, est sensiblement constant, quelle que soit la substance à oxyder.

L'oxydation partielle, qui varie avec les composés oxydés, reste toujours du même ordre de grandeur pour un même catalyseur.

En conséquence il a pu être établi une échelle d'activité des catalyseurs d'oxydation valable pour de nombreux composés organiques.

Sur les acides éthyléniques des séries succinique et maléique.

M. P. Cordier expose les résultats d'une série de recherches effectuées sur différents acides éthyléniques dans le but de généraliser la réaction obtenue par M. Bougault (1) au cours de l'étude de l'éther oxyde benzyllactique-phényllactique aboutissant à la formation d'un anhydride à fonction alcool tertiaire.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CO \\ \qquad\qquad C^6H^5.CH^2.C(OH).CO \end{array} \Big> O$$

L'étude de différents acides éthyléniques appartenant soit à la série succinique, soit à la série maléique, a montré que les acides diaralcoylsncclniques ou diaralcoylmaléiques sont susceptibles de donner en présence de $(CH^3CO)^2O$ des anhydrides à fonction alcool tertiaire. La présence de deux groupements aralcoylés placés symétriquement dans la molécule succinique semble une condition nécessaire pour réaliser l'hydratation de la liaison éthylénique et permettre l'obtention des anhydrides à fonction alcool tertiaire L'acidité de l'oxydryle alcoolique est accentuée par la présence de groupements carboxylés et se trouve comparable à un phénol.

Au cours de cette étude, différents acides et dérivés nouveaux ont été préparés et étudiés (voir P. Cordier, thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1931, *Ann. Chimie*, 1931, t. **15**, p. 228-308).

Sur l'huile de Jatropha Curcas.

M[lle] M.-Th. François expose, au nom de M[lle] S. Droit et au sien, les résultats de leurs recherches sur la composition chimique de l'huile de Purghèse ou Pignon d'Inde.

Cette huile est obtenue par expression ou épuisement des graines du *Jatropha Curcas L.*, arbuste de la famille des Euphorbiacées; elle est utilisée en savonnerie, ou, dans les pays d'origine, pour l'éclairage.

Par congélation de l'huile, et recristallisation, les auteurs ont pu obtenir du dioléomonostéaride, glycéride signalé pour la première fois dans la graisse humaine. Les matières insaponiliables sont

(1) J. Bougault, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1944; *C. R.*, 1926, t. **182**, pp. 785 et 1224; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1483; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 674.

constituées par un phytostérol F. 135-136°, (acétate F. 127°) qui semble appartenir au groupe des sitostérols et par une résine acide dont la très faible proportion n'a pu permettre l'étude. Les acides gras se composent d'un mélange d'acide stéarique (F. 69°, P. M. moyen 280), palmitique (F. 62°, P. M. moyen 254), d'acide myristique (F. 54°) en très petite quantité, d'acide oléique (indice d'iode 96 — 78 0/0 de la quantité totale d'acides éthyléniques), d'acide linoléique (tétrabromure fondant à 113-114° — 22 0/0 des acides non saturés).

L'absence de pouvoir rotatoire et d'indice d'acétyle des diverses fractions des esters éthyliques, et les indications fournies par la décomposition pyrogénée de l'huile des acides gras et de leurs sels alcalins concordent pour infirmer l'existence d'acides-alcools comparables à l'acide ricinoléique.

Sur les cétimines.

M. G. Mignonac expose les résultats des recherches qu'il a entreprises avec M. Robert Virion sur les cétimines dérivées du cyanure de benzyle et des alcoyl-cyanures de benzyle.

Les cétimines :

$$C^6H^5CH^2.\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.R \qquad C^6H^5\overset{\overset{C^2H^5}{|}}{C}H—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.R \qquad C^6H^5.\overset{\overset{C^2H^5}{|}}{\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{C}}—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.R$$

dans lesquelles R représente soit un résidu phényle, soit un résidu éthyle, ont été obtenues ainsi que leurs sels et leur dérivé acétylé.

Par des mesures de vitesses de dégagement d'ammoniac, les auteurs se sont attachés à déterminer l'influence de la structure des radicaux fixés au groupement fonctionnel sur la réactivité de celui-ci. A ce point de vue deux réactions ont été examinées : 1° La condensation des imines sur elles-mêmes ; 2° La condensation des cétimines sur l'aniline.

Au sujet de la phényl-benzylcétimine et de son produit de condensation, les auteurs confirment les résultats de Ch. Moureu et G. Mignonac et montrent que les substances décrites par Ektors au cours d'un travail sur le même sujet ne peuvent être retrouvées.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1932.

Présidence de M. Fouque, *président.*

M. Fouque, président, rappelle, dans une brève allocution, quelle perte la science vient de faire en la personne de M. Mailhe, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Toulouse, professeur

à la Sorbonne. Il signale que M. Mailhe fut un des fondateurs de la Section Toulousaine de la Société Chimique de France, et demeura, pendant plusieurs années, le secrétaire de notre groupement.

La parole est donnée à M. CAUJOLLE qui expose, en une très intéressante conférence, l'œuvre scientifique de M. Mailhe.

Après le compte rendu financier de la section par le trésorier, M. BAILLAUD, il est procédé à l'élection du Bureau pour l'année 1933. Le Bureau suivant est élu :

Président d'honneur :	MM.	SABATIER.
Président :		BRUSTIER.
Vice-Présidents :		BEDOS.
»		CATHALA.
Secrétaire :		GAUDION.
Trésorier :		BAILLAUD.

L'ordre du jour appelle deux communications :

M. DE REY PAILHADE fait l'historique de ses travaux concernant l'action d'une diastase hydrogénante ou réductase qu'il a nommée *philothion*, et qui a fait l'objet, de sa part, de nombreuses publications.

M. Georges BRUS communique, au nom de M. V. BRUSTIER et au sien, les résultats obtenus dans l'étude de la déshydratation catalytique du bornéol sur la thorine par la méthode de Sabatier et Mailhe (1). Les vapeurs de bornéol sont entraînées par un lent courant d'azote sur le catalyseur chauffé à 350° ; à la sortie du tube à catalyse, on condense de l'eau et un mélange de carbures qui est composé :

1° Principalement de *camphène* (env. 70 0/0) accompagné de petites quantités de *tricyclène*, produits normaux de déshydratation du bornéol;

2° De *dipentène* (env. 15 0/0) et de *terpinolène* (env. 5 0/0), produits d'isomérisation ;

3° Des carbures benzénicoforméniques : *cymène* et *homologues inférieurs* (env. 10 0/0), produits de cracking, résultant de l'action de la température élevée de la catalyse sur les composés terpéniques.

M. BRUS a obtenu des résultats analogues dans la déchlorhydratation catalytique du *chlorure de bornyle* sur le chlorure de baryum anhydre, à 300°. Cette réaction, qui donne un mélange de camphène, dipentène, terpinolène, accompagnés d'une forte proportion de carbures benzénicoforméniques, ne saurait constituer un mode avantageux de préparation du camphène.

(1) Cf. J. ALOY et V. BRUSTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1911 (4), t.9 , p. 733.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 19 JANVIER 1933.

Présidence de M. DUPONT, *président.*

Sur le cinéol-1.4.

M. DUPONT, en son nom et en celui de M[lle] MAROT, expose les résultats de leurs recherches sur le cinéol-1.4 extrait, suivant la méthode précédemment indiquée, du « terpinolène » industriel.

Ce cinéol-1.4 donne, aussi bien avec l'acide ferro- qu'avec l'acide ferri-cyanhydrique, des combinaisons moléculaires remarquablement stables, résistant à l'hydrolyse ainsi qu'au chauffage dans le vide au-dessus de 200°.

Les auteurs ont étudié les propriétés chimiques du cinéol-4. Ils ont montré, en particulier, par l'étude spectroscopique (effet Raman), que le dichlorhydrate de terpinène dérivant de ce cinéol-4 donne, par enlèvement de ClH à l'aide de l'aniline, un α-terpinène particulièrement pur. La déshydratation à l'aide de l'acide oxalique donne, au contraire, un mélange d'α-terpinène et de γ-terpinène.

Acide γ-oxycrotonique trans.

M. R. RAMBAUD communique ce qui suit :

Par saponification totale des diesters du type CH^3COOCH^2-CH=CH-COOR, il est arrivé à un corps cristallisé qu'il présente comme étant l'acide *trans* γ-oxycrotonique. De cet acide, on connaissait, obtenue par M. Lespieau, la seule forme *cis*, liquide instable et se lactonisant par la chaleur. La forme *trans*, fondant à 108° est, au contraire, résistante à la déshydratation comme permet d'ailleurs de le prévoir la règle de Van't Hoff.

Cette affirmation repose sur les résultats qu'ont fourni, outre une combustion, une cryoscopie et des dosages d'acidité, l'action du brome, de l'anhydride acétique. de l'hydrogène en présence de noir de platine, et du CrO^3 en solution acétique.

Ces divers réactifs conduisent en effet respectivement à un dibromure cristallisé, à une acétine déjà connue, à la lactone γ-oxybutyrique et à l'acide fumarique.

Cet ensemble de faits démontre la formule développée assignée au produit.

Un phénomène simple et significatif de réduction dans les vins.

M. J. RIBÉREAU-GAYON fait la communication suivante :

Quels sont les mécanismes par lesquels l'oxygène dissous dans le vin est consommé et réalise certaines oxydations? Des expériences antérieures ont mis en évidence dans les vins contenant de

l'oxygène dissous : d'une part, une formation progressive de corps plus oxydants que l'oxygène et qui sont réduits lorsque le vin est remis à l'abri de l'air, corps analogues à des peroxydes et qui ont pû être dosés en les exprimant en oxygène; d'autre part, une action catalytique énergique, liée à leur changement de valence, du fer et du cuivre, dont la forme oxydée est captée dans le dosage des oxydants intermédiaires, mais n'en forme jamais la totalité.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité de sel ferrique à un vin privé d'oxygène dissous et d'oxydants intermédiaires par un séjour suffisant à l'abri de l'air, une fraction du fer ajouté est rapidement réduite; au contraire dans un vin aéré depuis un certain temps (24 h. par exemple) et contenant des oxydants intermédiaires cette réduction n'a pas lieu; et il ne suffit pas de saturer d'oxygène le premier vin et même d'y ajouter, en plus de Fe, du Cu et du Mn pour empêcher la réduction du fer dans un essai effectué immédiatement après. La réduction des colorants, en particulier du bleu de méthylène, donne, dans les vins blancs, le même résultat. Ces simples observations confirment que la présence de métaux lourds ne suffit pas à expliquer tous les phénomènes d'oxydation présentés par les vins.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

Séance du 16 février 1933.

Présidence de M. Dupont, *président.*

Sur le terpinéolate de sodium et quelques applications.

M. Dupont, en son nom et en celui de Mme Rambaud, indique que le terpinéol α réagit sur le sodium vers 170° sans déshydratation sensible. Les auteurs ont pu, à partir de ce terpinéolate, préparer quelques dérivés :

1° Par l'action du sulfure de carbone puis du sulfate de méthyle ils ont obtenu le *terpénylxanthogénate de méthyle.* Cet éther, par distillation sèche, donne du sulfure de méthyle et un dérivé oxysulfuré de formule $C^{10}H^{16}O.C.S$. Ce dérivé, par l'action du sodium, donne un mélange de carbures formé, d'après l'analyse spectrographique, de dipentène, d'α-terpinène et de proportions moindres de terpinolène;

2° Par l'action du sulfate de méthyle, les auteurs ont obtenu le *méthoxyterpényle* $C^{10}H^{7}O.CH^{3}$ qu'ils ont étudié.

Etude cinétique de quelques hydrolyses.

M. Kirrmann a abordé le problème de l'hydrolyse des éthers-sels en solution très diluée dans l'eau pure. La vitesse de réaction est

la somme de deux termes, le premier relatif à la réaction spontanée, d'allure monomoléculaire, le second dû à l'effet autocatalytique des ions H qui prennent naissance par l'hydrolyse.

Soit a la concentration initiale, k la constante de vitesse, b le coefficient autocatalytique. On a : $v = \frac{dx}{dt} = (k + b\,\alpha x)\,(a - x)$,

où le coefficient de dissociation est donné par $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{k}{x}$.

Dans le cas où l'on peut considérer α comme assez voisin de 1, on a en première approximation : $v = -bx^2 + (ab - k)\,x + ak$,

d'où la vitesse maximum $v_m = \frac{(ab+k)^2}{4b}$.

k se déduisant de la vitesse initiale, cette relation permet de calculer b, quand on a mesuré v_m, donnée par la tangente d'inflexion de la courbe expérimentale $x = f(t)$.

Lorsque k n'est pas négligeable, il existe pour la concentration une valeur singulière $a_0 = \frac{k}{b}$. L'allure de la courbe $x = f(t)$ est différente de part et d'autre de cette valeur. Pour $a > a_0$, elle a la forme classique d'une courbe autocatalytique, comportant un point d'inflexion. v_m est accessible à l'expérience. Pour $a < a_0$, l'effet autocatalytique est trop faible pour produire un maximum de vitesse. v_m correspond à une valeur négative, donc inexistante, de x. La vitesse est constamment décroissante. Au voisinage de la valeur singulière a_0, la courbe reste longtemps très près d'une droite, c'est-à-dire la vitesse est pratiquement constante pendant longtemps.

L'auteur a étudié surtout le pyruvate d'allyle. La technique employée pour la mesure de x a été la conductibilité électrique. L'allure des phénomènes correspond à la discussion ci-dessus, mais le calcul exact de b nécessite la formule complète, α n'étant pas assez voisin de 1. Les vitesses étant exprimées en molécules-grammes par litre et par jour, on obtient à 25° : $k = 0{,}066$; $b = 7$.

Le mécanisme de la saponification des éthers-sels.

M. Kirrmann, au moyen de la technique exposée dans la précédente communication, a abordé le problème du mécanisme d'éthérification. On sait que l'halogène possède des mobilités extrêmement différentes dans les bromures d'allyle et d'éthyle. Si la saponification des éthers-sels d'acides organiques se fait d'une façon analogue par rupture de liaison suivant I, la différence de vitesse doit se retrouver dans les pyruvates. Si au contraire le schéma II est exact, la liaison sensible du groupe allyle n'intervient pas. Les vitesses doivent être du même ordre.

(I) $RCOO{-}R' + H^2O \rightarrow RCOOH + R'OH$

(II) $RCO{-}OR' + H^2O \rightarrow RCOOH + R'OH$

L'étude du pyruvate d'éthyle a donné $k = 0{,}03$ et $b = 9$, ce qui confirme le schéma II.

Prévost avait montré par un procédé tout différent que dans l'*éthérification* la rupture de liaison de l'alcool se faisait suivant le schéma RO—H et non pas suivant R—OH. Les deux résultats sont donc parfaitement concordants.

Préparation d'alcools acétyléniques.

Riley avait montré que l'oxyde sélénieux réagissait sur l'acétylène en donnant une petite quantité de glyoxal. M. Truchet a cherché à étendre cette réaction en faisant réagir SeO^2 sur les carbures acétyléniques vrais et est arrivé aux conclusions suivantes :

1° La fixation d'oxygène sur la triple liaison acétylénique ne se fait pas avec les homologues supérieurs de l'acétylène : le phényl-acétylène, traité par une solution alcoolique, bouillante, d'oxyde sélénieux, reste inaltéré, même en prolongeant l'action pendant plusieurs heures;

2° En revanche, les carbures ayant un groupement CH^2 en α par rapport à la triple liaison sont oxydés en alcool acétylénique. La réaction, lente à froid, est rapide à l'ébullition. En moins de 10 min. la solution alcoolique d'oxyde de sélénium, additionnée d'heptyne, rougit et laisse déposer du sélénium. La réaction est complète en 3 heures.

L'heptyne donne ainsi un alcool : Eb_{18} : 67°, $n_{19}^{D} = 1,444$, $D_{19} = 0,870$. R. M. trouvée : 34,12. Théorie pour $C^7H^{12}O$: 34,05.

La combustion confirme les résultats de la R. M.

Ce corps précipite en rouge orangé le chlorure cuivreux ammoniacal, en blanc le nitrate d'argent ammoniacal: Un dosage d'argent effectué sur le précipité, indique un poids moléculaire de 38,6, (Théorie pour $C^7H^{11}OAgNO^3Ag$: 389). Enfin le corps donne un éther benzoïque [Eb_{19} : 154-156°] et possède, à 100°, 2 hydrogènes mobiles dosés par la méthode de Zerewitinoff.

L'oxydation permanganique de ce corps donne l'acide valérianique, donc la fonction alcool est en α par rapport à la triple liaison acétylénique.

Hydraté par les sels de mercure, on obtient une cétone alcool : Eb_{17} : 78-79°, $D_{12} = 0,941$, $n_{12}^{D} = 1,436$. R. M. trouvée : 36,12. Théorie : 36,06. Ce corps ne réagit plus sur le chlorure cuivreux ammoniacal, mais attaque le sodium avec dégagement d'hydrogène.

L'oxydation des acétyléniques vrais par SeO^2 permet donc de passer facilement aux alcools α acétyléniques vrais.

La réaction est intéressante pour les applications que l'on peut en tirer et de plus elle fait ressortir une différence entre les éthyléniques et les acétyléniques : les éthyléniques dans les mêmes conditions donnent en effet des cétones et non des alcools.

On ne peut penser que les alcools ici isolés sont des produits intermédiaires :

1° Parce que l'oxyde SeO^2 ne réagit pas d'ordinaire sur les alcools ; 2° parce qu'une ébullition prolongée du produit obtenu avec un excès de SeO^2 diminue le rendement en alcool acétylénique, mais en ne faisant apparaître qu'une petite quantité de produits de tête,

quantité trop faible pour en permettre l'étude. Cependant l'hydratation de ces têtes par les sels de mercure donne un liquide fortement coloré en jaune, dont les vapeurs elles-mêmes sont jaunes et qni semble être une α dicétone. On aurait ainsi une preuve indirecte de la formation de la cétone dans l'oxydation des carbures acétyléniques par SeO^2, le produit principal de la réaction étant un alcool.

Identification du palmitate de sitostéryle dans l'extrait éthéré des farines de froment.

M. Dangoumau communique ce qui suit :

L'extraction par l'éther sulfurique des farines de froment donne un produit complexe, mélange de lipides, de lipoïdes phosphorés d'huiles essentielles, etc. Au cours de la séparation du solvant effectuée par distillation à basse température dans une atmosphère d'azote, pour éviter toute oxydation éventuelle, une matière blanche amorphe précipite. Le froid favorise la précipitation. Celle-ci s'accomplit également à la température ordinaire, dans l'extrait concentré, mais en un temps beaucoup plus long. La séparation des dépôts suivie d'une série de cristallisations fractionnées livre une matière cristallisée fondant instantanément à 95°,5. Cependant qu'au cours de la purification une substance azotée se sépare, provenant vraisemblablement d'un entraînement mécanique des protides de la farine. Le corps isolé n'est pas un acide, il ne contient pas d'azote et résiste à l'action de la potasse diluée bouillante, il donne les réactions colorées habituelles des stérols. Des recherches bibliographiques montrèrent que Gartner (1908), Bail (1925) ont obtenu un semblable produit. Bail a formulé l'hypothèse d'un éther de stérol mais n'est pas parvenu à le saponifier ni à l'acétyler. Après maints essais infructueux, l'auteur saponifie le corps par la potasse *n* après une longue ébullition. Il sépare et identifie d'une part le sitostérol F. 138°, d'autre part l'acide palmitique F. 62°,5. La substance isolée est donc du palmitate de sitostéryle.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 18 FÉVRIER 1933.

Présidence de M. Bourion, *président.*

Condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque.
Benzylidène-α-méthylcyclohexanones stéréoisomères.

MM. R. Cornubert, P. Louis et P. Robinet communiquent les résultats suivants :

MM. Cornubert et Borrel (ce *Bull.* 1931, t. **49**, p. 1383) examinant ce qu'ils ont appelé la « combinaison benzylidénique liquide »

d'α-méthylcyclohexanone qu'ils considéraient comme un mélange (l'analyse accusant un déficit de 2 0/0 de carbone environ par rapport à une combinaison benzylidénique), en ont extrait une semicarbazone F. 171° répondant sensiblement à la formule d'une semicarbazone de benzylidène-α-méthylcyclohexanone $C^{15}H^{19}ON^3$.

MM. Cornubert et Robinet ont repris cette étude et ont obtenu une certaine quantité de semicarbazone F. 171° à côté d'une petite quantité d'une semicarbazone F. 183°. L'analyse a montré que ces deux corps répondent bien à la formule $C^{15}H^{19}ON^3$ et l'hydrolyse de la semicarbazone F. 171° a fourni une cétone liquide de formule $C^{14}H^{16}O$, donc isomère de la benzylidène-α-méthylcyclohexanone F. 62°.

MM. Cornubert et Louis ont alors établi que la condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique ne donne la combinaison benzylidénique ordinaire F. 62° de semicarbazone F. 214-215° (A. Haller et R. Cornubert, ce *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 1639) qu'en opérant à basse température, et que l'on n'en obtient plus trace, mais au contraire cette cétone isomère liquide, en condensant à 90°. Ils ont observé aussi que la semicarbazone F. 171° n'existe pas et que le véritable point de fusion de cette semicarbazone est 183°. L'hydrolyse de cette dernière a donné l'isomère liquide Eb_7 : 156-157°.

Les expériences de MM. Cornubert et Louis tendent à montrer que ce liquide est le stéréoisomère de la combinaison benzylidénique F. 62°. L'étude comparée de ces deux corps se poursuit pour essayer de déterminer la configuration qui leur revient :

(I) $CH^3.CH\diagdown_{CO}\diagup C{=}C{<}^{H}_{C^6H^5}$ (II) $CH^3.CH\diagdown_{CO}\diagup C{=}C{<}^{C^6H^5}_{H}$

MM. Cornubert et Robinet ont également observé que la benzylidène-α-méthylcyclohexanone F. 62° fixe très lentement une molécule d'oxygène pour donner un corps $C^{14}H^{16}O^3$, F. 122-123°.

Hydrogénations catalytiques et α.α'-dibenzylcyclanones. Essai de différenciation des isomères cis *et* trans.

MM. Cornubert et De Demo ont montré précédemment (*C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1587) que l'hydrogénation par des nickels formiques des diverses dibenzylidènecyclopentanones isolées par eux, conduit à deux α.α'-dibenzylcyclopentanones F. 38° et 58°. Ces deux corps doivent être des formes cristallines d'une même cétone car ils conduisent aux mêmes dérivés (à moins que ce soient les formes *cis* et *trans* et que l'une d'elles soit particulièrement instable).

Ces auteurs ont alors essayé d'obtenir une nouvelle dibenzylcyclopentanone en hydrogénant la dibenzylidènecyclopentanone, F. 190°, dans des conditions variées ; ils ont utilisé les catalyseurs suivants issus de formiates d'après la technique opératoire de MM. Cornubert et Borrel (ce *Bull.*, 1930, t. **47**, p. 321) légèrement modifiée : 1° Nickels riches en fer ; 2° nickels pauvres en fer ; 3° cobalts ; 4° fers. Tous ces catalyseurs (sauf les fers qui se sont révélés sans valeur) ont donné la même dibenzylcyclopentanone,

F. 38° ou 58°, avec production intermédiaire d'une benzylidène-α-benzylcyclopentanone F. 131° (dont c'est une méthode de préparation) à côté d'une petite quantité d'un corps F. 240° qui se forme en outre en quelques mois par isomérisation du corps F. 131°. Cette substance, F. 240° paraît être l'isomère géométrique du corps F. 131° sans qu'on puisse dire actuellement laquelle des deux configurations suivantes revient à chacun de ces corps :

$$C^7H^7.\overset{|}{C}H\diagdown_{CO}\diagup\overset{|}{C}=C<^{H}_{C^6H^5} \qquad C^7H^7.\overset{|}{C}H\diagdown_{CO}\diagup\overset{|}{C}=C<^{C^6H^5}_{H}$$

L'épuisement progressif de l'activité catalytique d'un nickel n'a pas changé les phénomènes d'orientation lors de l'hydrogénation.

Ces catalyses au cobalt ont fait faire les observations suivantes : 1° Les catalyses au cobalt sont plus lentes que les catalyses au nickel; 2° la période d'induction de la réaction est souvent très développée, dans tous les cas beaucoup plus longue que lors des catalyses au nickel; dans ces dernières la période d'induction est souvent nulle; 3° l'activité des cobalts varie beaucoup avec les échantillons de nitrate de cobalt; les auteurs se proposent d'établir si ceci est dû à des impuretés des cobalts et à quelles impuretés (tous les formiates de nickel n'ont pas la même valeur, et certains, comme des formiates de cobalt, n'ont jamais pu provoquer une hydrogénation, même habituellement aisée. D'autres, par contre, se sont révélés bien supérieurs à la moyenne des nickels formiques). Les recherches se poursuivent sur ces différents points tant avec les cobalts qu'avec les nickels.

Une étude parallèle a été réalisée en examinant l'hydrogénation de la dibenzylidènecyclohexanone et les dibenzylcyclohexanones. Pour prendre date, les auteurs communiquent les résultats suivants : 1° ils possèdent trois formes d'α.α'-dibenzylcyclohexanone fondant respectivement à 55°, 103° et 122° ; 2° ils considèrent *actuellement* que les corps F. 55° et 122° doivent être des formes cristallines d'un même individu chimique car ils donnent les mêmes dérivés (à moins que le corps F. 55° ne soit une troisième forme peu stable, ce qui serait en opposition avec les déductions qu'on peut tirer de la théorie du cycle plan de Baeyer); 3° on peut passer du corps F. 55° au corps F. 122° et inversement; 4° les corps F. 55° et 122° donnent tous deux 2 oximes différentes (F. 92° et 183° déjà isolées par MM. Cornubert et Borrel, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 643 Note) dont MM. Cornubert et De Demo ont régénéré la cétone F. 122° mélangée ou non de cétone F. 55°. Ces oximes se différencient par leur facilité de formation et par leur aptitude à l'hydrolyse; l'oxime F. 92° s'hydrolyse très facilement, l'oxime F. 183° très difficilement. Une cétone du type de l'α.α'-dibenzylcyclohexanone peut donc donner deux oximes et l'α.α'-dibenzylcyclohexanone ainsi étudiée doit être une forme *cis*; 5° le corps F. 103° paraît différent des précédents corps isomères car il donne une nouvelle oxime (mais les auteurs rappellent que MM. Cornubert et Borrel ont pu passer de l'isomère F. 103° à l'isomère F. 122°; ce *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 1161); 6° l'aldéhyde benzoïque ne réagit pas de la même

manière sur les dibenzylcyclohexanones F. 55° ou F. 122° d'une part et F. 103° d'autre part; contrairement à de précédents résultats l'isomère F. 122° (et l'isomère F. 55°) donne une combinaison tétrahydropyronique F. 177-178° en opérant dans des conditions particulières, tandis que l'isomère F. 103° n'en fournit pas dans les mêmes conditions; ceci conduit aussi à penser que le corps 55-122° est une forme *cis* (si le noyau est plan, ce qui sera discuté).

Dans le but d'acquérir une opinion définitive, les auteurs se proposent de compléter ces résultats, en particulier ceux concernant l'isomère F. 103° très difficile à préparer. Ils examinent aussi les α.α'-diméthylcyclohexanones.

De la préparation d'an glycérol aromatique cristallisé : Le phényl-1-diméthyl-3.3-glycérol.

MM. Ch. Prévost et R. Gimel présentent une étude des différentes méthodes employées pour la préparation du phényl-1-diméthyl-3.3-glycérol $C^6H^5\text{-CHOH-CHOH-C}\begin{smallmatrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ à partir de l'acide cinnamique.

Les produits intermédiaires qui conduisent à un résultat positil sont les suivants: cinnamate d'éthyle, bibromure du cinnamate d'éthyle, dibenzoate de l'éther éthylique de l'acide phényl glycérique et enfin phényl-1-diméthyl-3.3-glycérol.

Le glycérol est obtenu par traitement du dibenzoate de l'éther éthylique de l'acide phényl glycériqne par le magnésien du bromure de méthyle. L'extraction en est simple et donne, après purification, un produit fondant à 99°,5.

Contribution à l'étude des nitriles β-éthyléniques.

MM. Ch. Prévost et A. Michon communiquent ce qui suit :

L'action du cyanure de potassium sur les bromures d'allyle β-substitués donne des nitriles β-éthyléniques qui ne semblent pas avoir tendance à se transformer en α-éthyléniques, comme on l'avait constaté pour le cyanure d'allyle.

Ces nitriles réagissent sur les magnésiens, mais on n'obtient des cétones qu'avec de fort mauvais rendements. Nous attribuons ce fait à la présence d'un méthylène légèrement actif compris entre la liaison multiple $-C\equiv N$ et une double liaison.

Ces nitriles ne semblent pas susceptibles de devenir de bons agents de synthèse.

Sur une nouvelle méthode d'oxydation des composés éthyléniques en glycols correspondants.

M. Ch. Prévost expose ce qui suit :

L'iode agit en milieu anhydre sur le benzoate d'argent selon l'équation :

$$2C^6H^5CO^2Ag + I^2 \rightarrow IAg + (C^6H^5CO^2)^2AgI$$

Le second corps, très instable, est un oxydant énergique. Il oxyde quantitativement IK en solution neutre $(C^6H^5CO^2)^2AgI + 2IK \rightarrow 2C^6H^5CO^2K + IAg + I^2$.

Les hyposulfites sont transformés en sulfates, les sels ferreux en sels ferriques.

L'eau détruit le complexe avec libération d'oxygène et formation de IAg et de $2C^6H^5CO^2H$.

L'alcool est oxydé; il se produit entre autres choses divers aldéhydes (éthylique, crotonique, formique?)

Les éthyléniques sont transformés en éthers bibenzoïques des glycols correspondants :

$$(C^6H^5CO^2)^2AgI + R^2C = CR^2 \rightarrow IAg + R^2\underset{\displaystyle}{\overset{OCOC^6H^5}{C}}-\overset{OCOC^6H^5}{C}R^2$$

Cette dernière réaction fait du complexe $(C^6H^5CO^2)^2AgI$ un puissant agent de synthèse organique.

Quelques réactions de la phényl-α-chlorobenzylcétone (éther chlorhydrique de la benzoïne).

M. G. Richard expose ce qui suit :

Le chloro-1-diphényl-1.2-éthanal réagit anormalement sur la potasse sèche en milieu éther anhydre : il se fait, en effet, de l'acide diphénylacétique et très vraisemblablement de l'oxyde de tolane. $C^6H^5.C = C.C^6H^5$ (les deux C reliés par un pont O). Par contre, le chlore se montre très mobile vis-à-vis du phénate de sodium qui réagit normalement et conduit à l'éther phénylique de la benzoïne.

Ces résultats sont conformes à ceux trouvés précédemment par M. Sommière au sujet de la dibenzylcétone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 21. — Sur la peroxydation du cérium; par M. A. FOUCHET.

(25.11.1932.)

Notre attention a été attirée par la publication d'un travail de Lortie (1) parvenu tardivement à notre connaissance et intitulé : « Recherches sur le cérium ». Ce chimiste y présente un certain nombre de composés nouveaux, céreux et cériques, et exprime quelques opinions sur les phénomènes d'oxydation de ce métal. Le cérium par analogie avec les métaux du groupes des terres rares a la plus grande facilité à donner des sels complexes où le cérium peut être rattaché au radical acide.

C'est ainsi que des céri-carbonates, céri-tartrates alcalins, céro-tartrates, chloro-tartrates, salicylate percérique ont été décrits et leurs propriétés analytiques étudiées.

En outre. la majeure partie de ce travail est consacrée à une étude expérimentale de la peroxydation de ces composés, et d'une façon générale à une étude de la peroxydation du cérium.

Nous nous permettrons quelques critiques, étant donné que certains de nos résultats ne concordent pas avec ceux de Lortie, lesquels, d'autre part, seraient de nature à remettre en question ce que nous savons sur la peroxydation du cérium, si bien étudiée par André Job.

A. Job, dans son premier mémoire sur l'oxydation du cérium, a indiqué que l'apparition d'une coloration rouge foncé en *milieu alcalin*, lui avait permis de mettre en évidence l'existence d'un composé percérique dont il étudia successivement les circonstances de décomposition, se laissant guider par les changements de coloration accompagnés de la mesure du pouvoir oxydant, et mettant ainsi en évidence la valeur potentielle du cérium.

Nous trouvons dans la littérature relative au cérium un certain nombre d'exemples de production de cette coloration dans des circonstances variées.

Clève (2), puis A. Job (3), puis R. J. Meyer et Jacoby (4) signalent qu'en réduisant le nitrate cérique par l'alcool, le liquide se colore en rouge foncé, sans donner leur avis sur la nature de cette coloration.

Nous avons étudié autrefois cette action du nitrate cérique sur

(1) L. Lortie, *Ann. Chimie* (10), 1930, t. **14**, p. 407.
(2) Cleve, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1885, t. **43**, p. 53.
(3) A. Job, *Ann. Ch. et Phys.* (7), 1900, t. **20**, p. 230.
(4) Meyer et Jacoby, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1900, t. **33**, p. 2135.

divers alcools et corps ayant des fonctions alcool et constaté cette coloration rouge foncé que Lortie attribue à la présence d'un état peroxydé du cérium, sans donner d'autres preuves que l'analogie de coloration.

Reprenant l'étude de son mémoire, nous voudrions montrer que l'examen de ses résultats comparés à ceux obtenus par nous-mêmes, interdisent de penser à la formation d'un sel percérique.

Voici les divers paragraphes du travail de Lortie qui ont retenu notre attention :

A. — « Combinaison cristallisée du carbonate cérique et du carbonate de sodium et action des divers types d'acides sur ce céricarbonate ».

B. — « Action du nitrate cérique sur divers corps à fonction alcool. »

A. — Le travail de A. Job sur les combinaisons alcalines du cérium lui avait permis de soupçonner l'existence, dans les solutions de carbonate de potassium d'un complexe céricarbonique dont il a bien étudié les propriétés, et à partir duquel il prépara le percéricarbonate de potassium, dont il étudia la stabilité.

Il n'obtint pas le *céricarbonate de potassium cristallisé*, simple question, semble-t-il, de coefficient de solubilité.

Lorsque Lortie tenta d'isoler le composé sodique correspondant, il fut plus heureux et réussi à isoler à l'état cristallisé un céricarbonate de sodium, d'une préparation facile et dont il donna la composition.

Nous avons aisément préparé ce céricarbonate et voici les observations que nous avons pu faire au sujet de l'action des acides sur ce corps. Nous les diviserons en deux catégories en nous basant seulement sur la coloration qu'ils donnent en s'unissant au céricarbonate.

Les acides azotique et sulfurique, ainsi que les acides formique, acétique et leurs homologues dissolvent ce produit sans changement de coloration.

Les acides chlorhydrique et oxalique donnent une coloration rouge précédent le retour à l'état céreux.

Tous les acides alcools : acides lactique, tartrique, citrique, etc., le dissolvent en une solution rouge de stabilité variable mais d'une teinte de même valeur que celle du carbonate percérique en solution.

Les sels alcalins de ces acides ne donnent pas de coloration.

Les *acides phénols et leurs sels* donnent une coloration rouge analogue.

Les solutions concentrées de polyalcools préservent de l'hydrolyse le céricarbonate de sodium et le dissolvent sans développer de coloration nouvelle.

Dans cette première partie de son travail, Lortie explique la coloration rouge obtenue, comme étant due à la formation d'un composé percérique, sans toutefois l'appuyer sur des bases suffisamment solides.

Nos expériences tendant à vérifier la présence de ce peroxyde ont porté sur les points suivants :

1° Vérification dn pouvoir oxydant en milieu alcalin dans le cas des acides alcools ;

2° Dosage de l'oxygène disponible par action de l'eau oxygénée en milieu acide:

3° Possibilité de l'obtention de ces divers composés en l'absence d'oxygène.

Ces trois vérifications du pouvoir oxydant nous montrent que le cérium est resté constamment à l'état cérique. Notons d'autre part que le spectre d'absorption de la solution des acides alcools avec le carbonate cérique est sensiblement identique à celui du carbonate cérique, ils n'ont l'un et l'autre aucune bande d'absorption permettant un repérage absolument rigoureux.

Examinons maintenant les diverses conditions de formation de cette coloration rouge dans le cas très particulier de ClH.

Le céricarbonate s'y dissout avec la coloration rouge foncé déjà indiquée ; elle est fugace et se détruit avec un dégagement de chlore, le cérium passant à l'état céreux.

Ici encore nous avons vérifié que cette coloration ne correspond pas à un état peroxydé du cérium. Selon toute apparence il se fait un chlorure cérique instable qui aboutit à l'état céreux en dégageant du chlore.

B. — Nous en arrivons maintenant à ce qui avait fait tout d'abord l'objet de nos préoccupations, c'est-à-dire l'action du nitrate cérique simple ou ammoniacal (5) sur les mono-alcools, les polyalcools et les acides alcools.

Après avoir montré qu'il n'y a aucun phénomène d'oxydation entre le nitrate céreux et les fonctions alcool, ce qui est tout à fait exact, Lortie en arrive à l'analyse de la réaction nitrate cérique + corps à fonction alcool.

Dans un tableau récapitulatif (page 449) où il rassemble ses observations, nous constatons des divergences avec nos résultats expérimentaux.

Ainsi certaines réactions indiquées pour les polyalcools à la 3e colonne de ce tableau nous paraissent inexactes. Pour notre part nous avons obtenu avec tous les polyalcools essayés des colorations intenses et nous avons pu constater que la vitesse de réaction ainsi que l'intensité de la coloration sont en rapport avec le nombre des fonctions alcool ; en outre on trouve des différences notables quand l'atomicité de l'alcool change.

Examinons maintenant l'interprétation que donne Lortie de tous ces faits et nous constatons qu'elle est en désaccord avec les théories admises sur l'oxydation (travaux de Job).

Dans quelles conditions prend naissance l'oxyde supérieur de cérium CeO^3 ?

A. Job a montré, qu'en milieu alcalin et en présence d'oxygène, on passe de Ce^{III} au stade Ce^{VI} sans passer par Ce^{IV} et ce peroxyde obtenu en milieu alcalin a une grande stabilité qui dépasse dans

(5) Nos essais ont été faits surtout avec le sel ammoniacal, en raison de la stabilité de ses solutions.

ce milieu celle de l'état cérique normal ; par contre le milieu acide est favorable à ce dernier état.

Qnelle est d'autre part l'action de H^2O^2 dans l'un et l'autre milieu ?

1° *En milieu alcalin*, Ce^{III} passe de suite à Ce^{VIII} *insoluble et instable*. Il dégage de l'oxygène, il reste à l'état percérique Ce^{VI}, très stable dans ce même milieu.

2° *En milieu acide*, à chaque goutte de H^2O^2 qui tombe, on aperçoit un précipité orange qui se résout de suite en sel céreux et oxygène; ceci nous montre bien que le milieu acide est incompatible avec l'état percérique et que celui-ci, dans ce milieu, tend vers Ce^{III} + oxygène.

Nous savons d'autre part que le carbonate percérique cristallisé placé en milieu azotique se résout en nitrate céreux + oxygène.

D'après ce que nous venons d'exposer sur la stabilité de l'état percérique il semble peu probable qu'il s'en forme spontanément en milieu acide dans l'action du nitrate cérique sur les alcools. Ceci ne serait-il pas en opposition formelle avec l'argumentation de A. Job, à savoir que le cérium cérique ne passe pas au percérique par autoxydation quelle que soit la réaction du milieu.

Enfin les mesures quantitatives nécessaires pour définir cet état percérique n'ont pas été faites dans le travail de Lortie.

Mais nous avons pu constater personnellement que :

1° Le pouvoir oxydant vis-à-vis d'un accepteur ne correspond pas à un état percérique ;

2° Le volume d'oxygène dégagé par H^2O^2 correspond à l'état cérique.

Enfin, si nous comparons ce processus avec celui d'une autoxydation, nous avons une différence notable dans l'allure du phénomène, ici lors de l'addition d'un alcool au nitrate cérique, l'apparition de la teinte rouge est immédiate et acquiert de suite son intensité, au contraire des autoxydations qui se produisent avec une certaine lenteur.

Enfin cette coloration se produit en l'absence complète d'oxygène. Il n'en faut pas davantage pour montrer l'impossibilité d'une peroxydation dans de telles conditions.

Dans un mémoire détaillé nous étudierons systématiquement cette action du nitrate cérique sur les diverses classes d'alcools, les polyalcools et les acides alcools et nous donnerons, si possible, une opinion sur cet état particulier du cérium lorsqu'il est engagé avec des corps ayant un ou plusieurs oxydryles alcooliques.

N° 22. — Sur quelques dérivés du para-xylylène glycol; par M. Raymond QUELET.

(30.11.1932.)

I. *Préparation de l'ω.ω'-dichloro-para-xylène.*

$$C^6H^4<\begin{matrix}CH^2Cl & (1)\\ CH^2Cl & (4)\end{matrix}$$

Jusqu'à ces dernières années, le dichlorure de para-xylylène ne pouvait se préparer que par chloruration directe du para-xylène (1). La méthode avait l'inconvénient de mettre en œuvre une matière première fort coûteuse car le para-xylène ne constitue qu'une faible portion du xylol commercial.

En 1920, Stephen, Short et Gladding (2) ont indiqué une méthode générale de préparation des dérivés chlorométhylés du benzène consistant à condenser, en présence de chlorure de zinc, un carbure benzénique avec le produit résultant de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le formol. Ils ont mentionné que l'on pouvait ainsi obtenir le dichloro-para-xylène à partir du chlorure de benzyle. Ce dernier étant un produit industriel d'un faible prix de revient, le procédé apparaît fort séduisant au premier abord; malheureusement, les opérations qu'il comporte sont longues et ne donnent pas des rendements bien satisfaisants.

Une simplification intéressante de cette méthode a été imaginée par Blanc (3); elle consiste à faire agir directement l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur un mélange de trioxyméthylène et de chlorure de zinc en suspension dans le carbure aromatique que l'on veut transformer. Partant du benzène, on obtient, ainsi, le chlorure de benzyle avec un rendement de 80 0/0; il se forme en même temps, et entre autres produits secondaires, une faible proportion de dichloro-para-xylène.

Il était, par suite, tout indiqué de chercher à introduire directement un 2me groupement $-CH^2Cl$ dans la molécule du chlorure de benzyle en la soumettant au traitement indiqué par Blanc.

C'est ce que j'ai cherché à réaliser et après un certain nombre d'essais, j'ai réussi à mettre au point un mode opératoire permettant d'obtenir le dichloro-para-xylène pur avec un rendement de 40 0/0 par rapport au trioxyméthylène mis en œuvre (4). Dans cette réaction il se forme toujours une assez forte proportion du dérivé

(1) Lauth, Grimaux, *Bull. Soc. chim.*, 1867, t. 7, p. 233. — Colson et Gauthier, *Ann. phys. Chim.* (6), t. 11, p. 22. — Radziwanowski et Schramm C., 1898, I, p. 1019.

(2) Stephen, Short et Gladding, *J. chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 510.

(3) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. 33, p. 313.

(4) Ce résultat a fait l'objet d'une communication à la Société chimique de Paris (séance du 9 mai 1930), peu de temps après, MM. Sabetay et Bléger ont fait connaître le contenu d'un pli cacheté se rapportant à cette même préparation (*Bull. Soc. chim.*, 1930 [4], t. 47, p. 511).

dicpresque l'orthoxylène; ce fait est intéressant à signaler car tous lesidu, on ayant étudié des condensations analogues affirment que distillapement $-CH^2Cl$ se place uniquement en para, par rapportortion premier substituant (alcoyle ou halogène) existant sur le noya34° sozénique. J'ai déjà eu l'occasion de signaler un fait analogue'ue opos de la préparation du chlorure de para-bromobenzyle (5); n faisant agir ClH sur un mélange de bromobenzène, de trioxyméthylène et de chlorure stannique, j'ai obtenu, à côté du dérivé para-chlorométhylé, une quantité importante de l'isomère ortho. On voit donc, par ces deux exemples, que la substitution en ortho est nettement favorisée par la présence d'un halogène; de pins, il semble difficile d'admettre que cette substitution en ortho est totalement empêchée dans le cas des homologues du benzène.

Mode opératoire. — Dans un ballon en pyrex de 3 litres, placé sur un agitateur va-et-vient, on introduit: 1500 g. de chlorure de benzyle, 180 g. de trloxyméthylène et 200 g. de chlorure de zinc.

L'agitateur étant mis en marche, on fait passer dans le mélange un rapide courant d'acide chlorbydrique sec jusqu'à saturation complète; la température est maintenue au voisinage de 80° pendant toute la durée de la réaction.

Par le repos, le liquide se sépare en deux couches; la couche supérieure, décantée, est placée dans un cristallisoir et abandonnée jusqu'au lendemain. On filtre pour séparer le dichloro-paraxylène qui a cristallisé; la partie liquide, lavée soigneusement et séchée, est distillée sous pression réduite. Le chlorure de benzyle en excès distille d'abord, on recueille ensuite la portion passant entre 120 et 150° sous 18 mm.; il reste un résidu assez important.

La portion 120-150° sous 18 mm. est placée dans un mélange réfrigérant; lorsqu'il y a prise en masse, on essore à la trompe les cristaux obtenus. Ces derniers réunis à ceux que l'on a recueillis dans la première filtration sont purifiés par cristallisation dans l'alcool. Après essorage, on obtient environ 400 g. de dichlorure de para-xylène fondant, comme l'indique Grimaux, à 100° et bouillant à 135° sous 16 mm.

Par distillation des eaux-mères et réfrigération énergique du produit récupéré, on obtient encore une petite quantité de dichloro-para-xylène, mais il reste environ 100 g. d'un liquide, bouillant à 130-135° sous 19 mm., constitué par de l'$\omega.\omega'$-dichloro-orthoxylène tenant en dissolution une petite quantité de l'isomère para.

Analyse. — Subst., 0,309 g.; ClAg, 0,506 g. — Trouvé: Cl 0/0, 40,54. — Calculé pour $C^8H^8Cl^2$: 40,57.

Oxydé par le permanganate, le produit fournit de l'acide orthophtalique. Enfin, abandonné à lui-même après nouvelle rectification, il laisse déposer, au bout d'un temps assez long, des cristaux fondant à 55° et constitués par le dichlorure d'orthoxylylène pur.

(5) R. Quelet, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 329.

III. *Action de l'ω.ω'-dichloro-para-xylène sur la potasse en solution alcoolique. Ethers oxydes symétriques du para-xylylène glycol.*

Dans une note parue en 1870 (6) Grimaux signale que, par action du dérivé dichloré du para-xylène sur une solution alcoolique concentrée de potasse, il obtient un liquide bouillant à 250-252° auquel il attribue la formule d'un éther monoéthylique du para-xylylène glycol.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.C^2H^5 & (1) \\ \diagdown CH^2OH & (4) \end{matrix}$$

Un peu plus tard, Colson (7) prépara, à nouveau, cette prétendue monoéthyline et étudia son action sur le pentachlorure de phosphore; il observa qu'il n'y avait pas de réaction sensible à la température ordinaire, mais il ne fit aucune remarque relative à la véritable constitution du produit étudié.

Plus récemment, Wislicenus et Penndorf (8), sans faire mention des travaux de Grimaux, ont signalé qu'ils avaient obtenu, par action du dichlorure de para-xylène sur l'alcoolate de sodium, un produit liquide, bouillant à 251-252°, constitué par l'éther diéthylique du para-xylylène glycol.

Etant donné la concordance des points d'ébullition, il apparaît évident que le produit de Grimaux est le même que celui obtenu par Wislicenus et Penndorf; aussi, pour préciser sa véritable nature, j'ai repris l'étude de l'action du dichloro-para-xylène sur la potasse en solution dans l'alcool. J'ai constaté que le dérivé obtenu était bien l'éther diéthylique du para-xylylène glycol, lequel peut se préparer avec un meilleur rendement en opérant avec l'alcoolate de sodium pur.

En faisant réagir le dichloro-para-xylène sur un certain nombre d'alcoolates, j'ai préparé une série d'éthers oxydes symétriques du para-xylylène glycol.

Ether diéthylique du para-xylylène glycol: $C^{12}H^{18}O^2$.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.C^2H^5 & (1) \\ \diagdown CH^2.O.C^2H^5 & (4) \end{matrix}$$

Dans une dissolution obtenue avec 100 g. de potasse et 400 g. d'alcool à 95°, on ajoute, par portions, 100 g. d'ω.ω'-dichloro-para-xylène. Une vive réaction se déclare après chaque addition et il est nécessaire de refroidir extérieurement le ballon. Lorsque l'introduction du dérivé chloré est terminée, on chauffe, au B.-M., pendant 1 heure. On filtre pour séparer le chlorure de potassium formé; l'alcool est chassé par distillation; le liquide résiduel, lavé, puis séché sur du chlorure de calcium, est distillé sous pression réduite.

(6) GRIMAUX, *Bull. Soc. chim.*, 1870, t. **14**, p. 193.
(7) COLSON, *Bull. Soc. chim.*, 1884, t. **42**, p. 153.
(8) WISLICENUS et PENNDORF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. **43**, p. 1837.

La presque totalité du produit passe de 132 à 135° sous 15 mm.; du résidu, on peut extraire quelques grammes d'un liquide visqueux distillant de 150 à 155° sous 15 mm.

La portion principale, rectifiée, fournit un liquide incolore, bouillant à 131° sous 15 mm. et à 252° sous 760 mm., constitué par l'éther diéthylique du para-xylylène glycol (rendement 80 0/0).

Analyse. — Subst., 0,232 g.; CO^2, 0,630 g.; H^2O, 0,194 g. — Trouvé : C 0/0. 74,06; H 0/0, 9,29. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$: C 0/0, 74,22; H 0/0, 9,27.

L'étude de ce composé m'a montré qu'il ne contenait pas de fonction alcool libre; traité par l'acide iodhydrique, il fournit l'ω.ω'-di-iodo-para-xylène fondant à 173° (9) et de l'iodure d'éthyle. La quantité d'iodure d'éthyle obtenue correspond à 2 groupements éthoxyles.

Cet éther est un liquide incolore, doué d'une odeur assez agréable; on a de plus :

$$d_4^{18} = 0,976, \qquad n_D^{18} = 1,493$$

d'où : $\frac{n^2-1}{n^2+1} \times \frac{M}{d} = 57,76$; RM calculée pour $C^{12}H^{18}O^2$: 57,30

Quant au produit secondaire, bouillant à 150-155° sous 15 mm., il est constitué par l'éther monoéthylique du para-xylylène glycol. En recueillant le résidu provenant de plusieurs opérations on peut, lorsque la quantité le permet, le soumettre à la distillation fractionnée. Le produit pur que l'on obtient bout à 154° sous 16 mm. et donne à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0,306 g.; CO^2, 0,810 g.; H^2O, 0,2327 g. — Trouvé : C 0/0, 72,27; H 0/0, 8,45. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$: C 0/0, 72,29; H 0/0. 8,43.

J'indiquerai plus loin la préparation et les propriétés de cet éther monoéthylique.

Ether diméthylique : $C^{10}H^{14}O^2$.

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2.O.CH^3 & (1) \\ CH^2.O.CH^3 & (4) \end{cases}$$

Comme l'éther diéthylique, ce composé peut s'obtenir en faisant réagir le dichloro-para-xylène sur une solution concentrée de potasse dans l'alcool méthylique. On obtient de meilleurs rendements en adoptant le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant, placer 500 cm³ d'alcool méthylique pur; y dissoudre, par portions, 50 g. de sodium; introduire ensuite dans la solution, par fractions de 25 à 30 g., 175 g. (1 molécule) de dichloro-para-xylène.

Lorsque tout le chlorure est ajouté, chauffer au B.-M. pendant 1 h. pour parfaire la réaction. Opérer ensuite exactement comme dans le cas de la préparation de l'éther diéthylique.

On obtient ainsi, 155 g. (rendement voisin de 95 0/0) d'éther

(9) GRIMAUX, *C. R.*, t. 70, p. 1360 indique comme point de fusion F. 170°.

diméthylique pur bouillant à 124° sous 18 mm. et à 235° sous la pression normale.

Liquide incolore très mobile, cet éther présente les constantes suivantes : $d_4^{16} = 1,013$, $n_D^{16} = 1,503$; R.M. trouvée : 48,44. — Calculée pour $C^{10}H^{14}O^2$: 48,06.

Ether propylique : $C^{14}H^{22}O^2$.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.O.C^3H^7 & (1) \\ CH^2.O.C^3H^7 & (4) \end{matrix}$$

Ce composé s'obtient avec un rendement de 75 à 80 0/0 en faisant réagir le dichloro-para-xylène sur une solution concentrée de potasse dans l'alcool propylique ou sur l'alcoolate de sodium correspondant. C'est un liquide incolore, assez mobile, faiblement odorant, bouillant à 148° sous 15 mm. On a de plus : $d_4^{18} = 0,952$, $n_D^{18} = 1,484$; R. M. trouvée : 66,72. — Calculée pour $C^{14}H^{22}O^2$: 66,51.

Ether isopropylique : $C^{14}H^{22}O^2$.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} & (1) \\ \diagdown CH^2.O.CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} & (4) \end{matrix}$$

Appliquées à l'alcool isopropylique, les réactions précédentes fournissent l'éther correspondant avec un rendement de 70 0/0.

Liquide incolore, mobile, ce composé possède une odeur assez agréable et bout à 145° sous 15 mm.; on a de plus : $d^{20} = 0,951$; $n_D^{20} = 1,487$; R. M. trouvée : 67,13. — Calculée pour $C^{14}H^{22}O^2$; 66,54.

Ether butylique normal : $C^{16}H^{26}O^2$.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.O.C^4H^9 & (1) \\ CH^2.O.C^4H^9 & (4) \end{matrix}$$

Liquide incolore doué d'une odeur fruitée (Rendement 70 0/0), Eb. : 180° sous 15 mm.; $d_4^{22} = 0,937$; $n_D^{22} = 1,485$; R. M. trouvée : 76,42. — Calculée pour $C^{16}H^{26}O^2$: 75,80.

Ether isoamylique : $C^{18}H^{30}O^2$.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.CH^2.CH^2.CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} & (1) \\ \diagdown CH^2.O.CH^2.CH^2.CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} & (4) \end{matrix}$$

A été obtenu avec un rendement de 60 0/0 par action du dichloro-para-xylène sur la potasse en solution dans l'alcool isoamylique.

C'est un liquide incolore, à odeur forte, bouillant à 185° sous 15 mm., $d_4^{18} = 0.920$, $n_D^{18} = 1,480$; R. M. trouvée : 85,79. — Calculée pour $C^{18}H^{30}O^2$: 85,01.

Ether benzylique : $C^{23}H^{22}O^2$.

$$C^6H^4<\begin{matrix}CH^2.O.CH^2.C^6H^5 & (1)\\ CH^2.O.CH^2.C^6H^5 & (4)\end{matrix}$$

S'obtient avec un bon rendement par action du dichloro-para-xylène sur une solution de potasse dans l'alcool benzylique. Après purification par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme de fines paillettes incolores fondant à 67° et possède une odeur agréable.

III. *Préparation du para-xylylène glycol* : $C^8H^{10}O^2$.

$$C^6H^4<\begin{matrix}CH^2OH & (1)\\ CH^2OH & (4)\end{matrix}$$

Dans le but de l'utiliser pour l'obtention de ses dérivés mono-alcoylés, j'ai été amené à préparer le para-xylylène glycol par saponification du dichloro-para-xylène.

Cette préparation n'est pas nouvelle; Grimaux (10) indique que l'on obtient facilement le para-xylylène glycol en chauffant en vase clos, vers 170-180°, ses éthers chlorhydrique ou bromhydrique avec 30 parties d'eau ; plus récemment Bourquelot et Ludwig (11) ont réalisé la saponification du dibromo-para-xylène en le chauffant, à l'ébnllition, avec une solution de carbonate de potassium.

La méthode Grimaux donne des résultats excellents :

En chauffant le para-xylène dichloré avec environ 30 fois son poids d'eau à une température voisine de 175°, l'hydrolyse est assez rapide et on obtient une solution de laquelle on extrait le glycol par évaporation de l'eau. Son seul inconvénient provient du fait qu'il faut employer une grande masse d'eau pour traiter une quantité relativement faible de dichloro-xylène. Cette condition s'impose, non seulement par la réversibilité de la réaction d'hydrolyse, mais par le fait que, si l'on chauffe le dichloro-para-xylène en présence d'une quantité insuffisante d'eau, on obtient, presque exclusivement, des produits de condensation amorphes, en général insolubles et dont la masse moléculaire dépend de la durée du chauffage et de la température réalisée.

Grimaux (*loc. cit.*, p. 350), qui attribue à ces corps la constitution d'oxydes xylyléniques condensés $[C^6H^4(CH^2)^2O]^n$, signale leur formation lorsqu'on chauffe le dichlorure ou le dibromure de para-xylène avec l'eau au-dessus de 200°. En réalité, ils prennent naissance à température beaucoup plus basse, à partir de 150° lorsqu'on opère en solution plus concentrée.

Par exemple, après avoir chauffé pendant 6 heures, à 160-170°, 50 g. de dichloro-para-xylène avec 600 g. d'eau, j'ai retrouvé la majeure partie du produit sous forme d'une croûte solide, ayant à sa surface l'aspect de la corne; l'agitateur de l'autoclave était

(10) Grimaux, *Ann. phys. chim.*, 1872 (4), t. 26, p. 338.
(11) Bourquelot et Ludwig. *C. R*, 1914, t. 159, p. 213.

entièrement recouvert par ce produit qui y adhérait à la façon d'un émail. Cette résine, insoluble dans tous les solvants usuels, se décompose sans fondre lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur et laisse un résidu de charbon.

La méthode de Bourquelot semble plus avantageuse que celle de Grimaux, car elle permet d'opérer en solution concentrée ce qui rend la séparation du glycol beaucoup plus facile. Mais, si la saponification du dibromo-para-xylène par une solution bouillante de carbonate de potassium se réalise facilement, celle du dérivé dichloré est lente et ne devient totale qu'après un chauffage prolongé. Pour rendre la réaction plus rapide, j'ai été amené à l'effectuer en vase clos à une température supérieure à 100°. Je me suis alors heurté à la même difficulté que dans le premier cas : l'anhydride carbonique provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate reste en présence des autres produits ; lorsque sa pression est suffisante la saponification ne peut avoir lieu et on voit apparaître les résines précédemment signalées.

Ainsi, en chauffant pendant 6 heures, à 150°, dans un autoclave de 1 litre, 50 g. de dichloro-para-xylène avec une solution de 50 g. de carbonate de sodium dans 500 cm³ d'eau, on retrouve la presque totalité du produit sous forme d'une masse visqueuse, insoluble dans l'eau. Cette substance est soluble dans le benzène et se présente, après évaporation du solvant, avec un aspect comparable à celui du miel cristallisé.

En employant du carbonate de calcium comme agent de neutralisation, on observe un phénomène analogue : 50 g. de dichloro-para-xylène ont été chauffés à 170° dans l'autoclave de 1 litre avec 500 cm³ d'eau et 30 g. de CO^3Ca ; on a obtenu environ 25 g. d'un produit solide, identique à celui qui avait pris naissance dans la première expérience, en présence de l'eau seule.

Mais ces complications disparaissent et la réaction devient normale lorsqu'on a soin de laisser le gaz carbonique s'échapper, en ouvrant de temps en temps le robinet détendeur ; les résines, en effet, prennent naissance, non à partir du paraxylylène glycol qui est un composé stable, mais à partir de sa monochlorhydrine, laquelle se forme dans une saponification partielle et possède la propriété de se condenser sur elle-même avec une extrême facilité.

Le mode opératoire suivant peut être avantageusement employé : dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 80 g. de dichloro-para-xylène, 150 g. de carbonate de sodium cristallisé et 1000 g. d'eau. On chauffe pendant 3 h. à 150°, en agitant de temps en temps et en ouvrant assez souvent le robinet détendeur pour laisser s'échapper la majeure partie du gaz carbonique.

Le produit de la réaction est filtré à chaud et le résidu épuisé à l'eau bouillante. La solution obtenue, concentrée par ébullition jusqu'à un volume de 200 cm³ environ, cristallise abondamment par refroidissement. Le produit solide est recueilli par filtration, essoré et séché : on le purifie par cristallisation dans l'alcool. L'eau-mère est évaporée au B.-M. ; le résidu, qui contient un peu de glycol et surtout du chlorure de sodium et du carbonate de sodium en excès, est desséché et repris par l'alcool chaud. La solution

filtrée fournit, après élimination du solvant, une petite quantité de glycol sensiblement pur. Le rendement atteint 80 0/0.

Très soluble dans l'eau chaude, le para-xylylène glycol cristallise en aiguilles fusibles à 114°.

IV. *Préparation des mono-éthers oxydes du para-xylylène glycol.*

On a vu que, dans la préparation de l'éther diéthylique du para-xylylène glycol par action du dichloro-para-xylène sur la potasse en solution alcoolique, il se formait une faible quantité d'éther monoéthylique. Comme l'alcool employé était l'alcool ordinaire à 95°, on pouvait supposer que la formation du dérivé monoéthoxylé était liée à la présence de l'eau et qu'en opérant avec une solution hydroalcoolique de potasse, d'une concentration convenable, on arriverait à préparer ce corps avec un rendement satisfaisant.

Des recherches effectuées dans ce sens n'ont pas confirmé cette hypothèse. On constate que les rendements en diéther oxyde diminuent lorsqu'on augmente la teneur en eau de la solution potassique; il se forme, par contre, des produits de condensation supérieurs et l'on n'obtient toujours que de faibles proportions de dérivé monoéthoxylé. Enfin, lorsque le degré alcoolique du mélange tombe au-dessous de 50°, il apparaît un abondant précipité jaune ayant la constitution d'un oxyde condensé du para-xylylène glycol.

Deux méthodes permettent d'aboutir aux dérivés monoalcoylés. On peut opérer, soit par alcoylation incomplète du para-xylylène glycol, soit par désalcoylation partielle des diéthers symétriques. J'exposerai successivement les résultats obtenus dans ces deux voies:

1° *Essais d'alcoylation directe du para-xylylène glycol.*

Le seul procédé m'ayant donné quelques résultats est le procédé classique d'alcoylation des alcools, consistant à faire réagir les halogénures d'alcoyle sur l'alcoolate de sodium correspondant. Les rendements obtenus sont médiocres car il est impossible d'éviter la formation des diéthers, même lorsqu'on met en présence du dérivé halogéné un grand excès de glycol sodé.

Après réaction, on aboutit donc à un mélange de glycol non transformé, de diéther et de mono-éther oxydes. Le glycol est facile à éliminer par dissolution dans l'eau; il ne reste qu'à séparer les deux éthers par distillation fractionnée sous pression réduite. Cette séparation est facile avec les premiers termes, en raison de l'écart assez considérable existant entre les points d'ébullition (rendements 20 et 30 0/0 du rendement théorique).

Quant à la méthode d'alcoylation utilisant les éthers des acides sulfoniques elle ne m'a donné aucun résultat.

En chauffant, par exemple, un mélange de paratoluène sulfonate de méthyle, avec du para-xylylène glycol, au sein de toluène bouillant, on n'observe aucune réaction. Si l'on opère à plus haute température, vers 120-130°, il y a résinification totale.

2° *Préparation des monoéthers oxydes à partir des diéthers correspondants.*

On sait, depuis les travaux de Descudé (12), que le chlorure d'acétyle réagit sur les éthers oxydes, en présence de chlorure de zinc, en donnant un mélange de chlorures et d'acétates des radicaux entrant dans la constitution de l'éther considéré.

Appliquée au cas des éthers oxydes du para-xylylène glycol, cette réaction donne des résultats très nets; le radical acétyle s'unit à l'alcoxyle tandis que le chlore reste fixé sur le groupement aromatique.

C'est ainsi qu'en faisant réagir deux molécules de chlorure d'acétyle sur une molécule d'éther diméthylique, on obtient, avec un rendement quantitatif, du dichloro-para-xylène et de l'acétate de méthyle.

De plus, avec les premiers termes, il n'y a, tout d'abord, qu'une seule fonction éther oxyde de coupée, de sorte qu'en opérant dans des conditions convenables, on peut réaliser la transformation.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.R & (1) \\ \diagdown CH^2.O.R & (4) \end{matrix} + CH^3COCl \rightarrow$$

$$CH^3COOR + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2Cl & (1) \\ \diagdown CH^2.O.R & (4) \end{matrix}$$

Pour éviter la formation du dichloro-para-xylène, il est indispensable d'employer un excès de diéther; celui-ci se retrouve donc, après réaction, mélangé avec le dérivé chloroalcoxylé et il est, en général, très difficile de séparer ces deux corps par distillation fractionnée. Cependant, le produit brut ainsi obtenu peut être utilisé, tel quel, pour des transformations ultérieures car le dérivé dialcoxylé, très stable, ne gêne en rien les réactions de l'éther chloré.

En particulier, par saponification au moyen de la soude, on obtient les monoéthers oxydes :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2OH & (1) \\ \diagdown CH^2.O.R & (4) \end{matrix}$$

qui, ayant un point d'ébullition plus élevé que les diéthers oxydes, sont faciles à isoler.

En traitant par l'acétate de sodium sec, on aboutit aux éthers acétiques des alcools précédents :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.O.CO.CH^3 & (1) \\ \diagdown CH^2.O.R & (4) \end{matrix}$$

Ether monométhylique du para-xylylène glycol : $C^9H^{12}O^2$.

(Alcool para-méthoxyméthyl-benzylique).

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.OH & (1) \\ \diagdown CH^2.O.CH^3 & (4) \end{matrix}$$

(12) Descudé, Thèse Sciences Paris, 1903, p. 13.

Je ne décrirai que la préparation à partir de l'éther diméthylique, de beaucoup la plus avantageuse. Elle comporte deux phases :

1° Transformation du diéther oxyde en éther chloro-méthoxylé ;

2° Saponification de ce dernier.

1re Phase : Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 120 g. d'éther diméthylique, 40 g. de chlorure d'acétyle, 100 cm³ de tétrachlorure de carbone et 1 g. de chlorure de zinc fondu. On chauffe légèrement ; une vive réaction se déclare aussitôt et il est nécessaire de la modérer en refroidissant extérieurement le ballon.

Lorsque l'ébullition a cessé, on chauffe au B.-M. pendant un quart d'heure On lave à l'eau pour éliminer le chlorure de zinc, puis on chasse, par distillation, le tétrachlorure de carbone et l'acétate de méthyle. Le liquide résiduel est rectifié sous pression réduite; il passe de 120° à 130° sous 16 mm. et est constitué par un mélange de para-chlorométhyl-méthoxyméthyl benzène ;

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl & (1) \\ CH^2.O.CH^3 & (4) \end{cases}$$

et d'éther diméthylique en excès. Pratiquement, il est impossible de séparer ces deux corps par distillation fractionnée.

2e Phase : *Saponification.* — On chauffe en autoclave, vers 150°, le mélange obtenu précédemment avec une solution étendue de soude. Au bout d'une heure, la saponification est terminée; le produit huileux obtenu est extrait à l'éther, lavé, séché sur du sulfate de sodium et distillé sous pression réduite. On récupère d'abord l'éther diméthylique non transformé; le thermomètre monte rapidement à 150° sous 16 mm. et atteint 160° en fin de distillation. Il reste un résidu peu important.

La fraction 150-160° est rectifiée; elle fournit 40 g. environ d'éther monométhylique pur, bouillant à 152° sous 16 mm.

Analyse. — Subst., 0,247 g. ; CO², 0,6425 g.; H²O, 0,1758 g. — Trouvé : C 0/0, 70,97; H 0/0, 8,91. — Calculé pour $C^9H^{12}O^2$: C 0/0, 71,05; H 0/0, 7,89.

Dosage du groupe méthoxyle (Zeizel). — Subst., 0,2652 g. ; IAg, 0,415 g. — Trouvé : CH³O 0/0, 20,65. — Calculé : CH³O 0/0, 20,39.

Liquide visqueux, incolore, cet éther donne de plus : $D_4^{17} = 1,076$; $n_D^{17} = 1,529$; R. M. trouvée : 43,52. — Calculée pour $C^9H^{12}O^2$: 43,33.

Il donne une phényluréthane cristallisant en aiguilles fusibles à 62°.

Acétate : $C^{11}H^{14}O^3$.

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2.O.CO.CH^3 & (1) \\ CH^2.O.CH^3 & (4) \end{cases}$$

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe, à l'ébullition, le produit obtenu dans la première phase de la préparation précédente avec une quantité correspondante d'acétate de sodium sec, en présence d'acide acétique. La réaction est lente et nécessite, pour être complète, 12 à 15 heures d'ébullition.

Le produit est repris par l'eau, extrait à l'éther, séché sur sulfate de sodium et distillé sous pression réduite.

Ou obtient d'abord l'éther diméthylique en excès, puis l'acétate qui passe de 148 à 152° sous 16 mm. Une rectification fournit le produit pur bouillant à 150° sous 16 mm. et se présentant sous forme d'un liquide incolore, assez mobile, d'odeur peu prononcée. On a de plus : $D_4^{20} = 1,080$; $n_D^{20} = 1,505$; R. M. trouvée : 53,23. — Calculée pour $C^{11}H^{14}O^3$: 52,69.

Préparation de l'éther monoéthylique : $C^{10}H^{14}O^2$.

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2OH & (1) \\ CH^2.O.CH^2.CH^3 & (4) \end{cases}$$

La méthode utilisée est calquée sur celle qui a été décrite pour la préparation de l'éther monométhylique.

L'éther diéthylique du para-xylylène glycol (1 molécule 1/2) est traité par du chlorure d'acétyle (1 molécule) en présence de chlorure de zinc et de tétrachlorure de carbone.

Le mélange obtenu, après élimination du solvant et de l'acétate d'éthyle, contient l'éther chloroéthoxylé :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2Cl & (1) \\ CH^2.O.C^2H^5 & (4) \end{cases}$$

l'éther diéthylique en excès et des traces de dichloro-paraxylène. Pour aboutir à l'éther monoéthylique, on peut saponifier directement ou passer par l'intermédiaire de l'acétate.

On obtient, après les traitements déjà indiqués, un liquide visqueux, incolore, bouillant à 154° sous 16 mm. et identique à celui qui se forme dans la préparation de l'éther diéthylique par action du dichloro-para-xylène sur la potasse en solution alcoolique.

On a de plus : $D_4^{17} = 1,047$; $n_4^{17} = 1,520$; R. M. trouvée : 48,16. — Calculée pour $C^{10}H^{14}O^2$; 47,95.

Appliquées aux homologues de l'éther diéthylique, les transformations précédentes se sont révélées peu avantageuses. Il est très difficile d'empêcher la formation de quantités appréciables de dichloroxylène et de plus il n'est pas toujours possible de séparer les constituants du mélange obtenu après saponification.

Préparation des aldéhydes para-(alcoxy-méthyl)-benzoïques.

Les dérivés chloro alcoxylés du para-xylylène glycol, dont nous avons vu la préparation à partir des diéthers oxydes correspondants, peuvent se prêter à la réalisation d'un certain nombre de synthèses.

En particulier, lorsqu'on les traite par l'hexaméthylène tétramine en solution hydroalcoolique, ils donnent, d'après la réaction indiquée par Sommelet (13), les aldéhydes correspondants :

(13) SOMMELET, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 852.

$$C^6H^4<\begin{matrix}CHO & (1)\\ CH^2.O.R & (4)\end{matrix}$$

qui n'avaient pu, jusqu'alors, être obtenus (14). La réaction est surtout avantageuse pour la préparation de l'aldéhyde para-(méthoxyméthyl)-benzoïque.

Aldéhyde para-(méthoxyméthyl)-benzoïque : $C^9H^{10}O^2$

$$C^6H^4<\begin{matrix}CHO & (1)\\ CH^2.O.CH^3 & (4)\end{matrix}$$

Au produit obtenu par l'action de 54 g. de chlorure d'acétyle sur 145 g. d'éther diméthylique du para-xylylène glycol on ajoute 43 g. d'hexaméthylène tétramine, dissoute dans 400 cm³ d'alcool à 80°. Ce mélange, introduit dans un ballon de 1 l. muni d'un réfrigérant ascendant, est chauffé à l'ébullition pendant 4 heures.

Après élimination de l'alcool, le produit est repris par l'eau, extrait à l'éther et lavé, d'abord avec de l'acide sulfurique au 1/10, puis avec de l'eau. On chasse ensuite l'éther par distillation et on agite le liquide résiduel avec une solution concentrée de bisulfite de sodium jusqu'à prise en masse; on abandonne ensuite jusqu'au lendemain.

La combinaison bisulfitique est isolée par filtration, lavée à l'éther, puis décomposée par ébullition avec une solution de carbonate de sodium. L'aldéhyde se sépare sous forme d'une huile que l'on extrait à l'éther, lave, sèche et distille sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide incolore, mobile, à odeur forte assez agréable, bouillant à 125° sous 16 mm. (rendement 40 0/0 par rapport au chlorure d'acétyle mis en œuvre).

Cet aldéhyde présente les constantes suivantes: $D_4^{23} = 1{,}071$; $n_D^{23} = 1{,}535$; R. M. trouvée : 43,58. — Calculée pour $C^9H^{10}O^2$: 41,82.

Par distillation des liquides provenant de la filtration et du lavage de la combinaison bisulfitique, on récupère la majeure partie de l'éther diméthylique non transformé.

Semicarbazone. — Traité par le chlorhydrate de semicarbazide, l'aldéhyde obtenu fournit une semicarbazone qui cristallise en paillettes fondant à partir de 182° au tube capillaire et dont le point de fusion instantanée au bloc Maquenne est 186°.

Transformation en acide para-(méthoxyméthyl)-benzoïque : $C^9H^{10}O^3$

$$C^6H^4<\begin{matrix}COOH & (1)\\ CH^2.O.CH^3 & (4)\end{matrix}$$

Lorsqu'on agite l'aldéhyde para-(méthoxyméthyl)-benzoïque avec une solution concentrée de potasse, il y a rapidement prise en

(14) SABBTAY a indiqué récemment, après la publication d'une note relative à ce travail, une autre méthode de synthèse des aldéhydes para-(alcoxyméthyl)-benzoïques; elle consiste à faire agir les alcoolates de sodium sur l'ω.ω.ω'-tribromo-para-xylène, *C. R.*, 1931, t, 193, p. 1194.

masse et formation d'un mélange d'éther monométhyiique du paraxylylène glycol et de para-(méthoxyméthyl) benzoate de potassium.

En reprenant par l'eau, on sépare ce sel de l'éther mono-méthylique; de la solution aqueuse obtenue, il est facile d'extraire l'acide para-(méthoxyméthyl)-benzoïque par addition d'acide chlorhydrique.

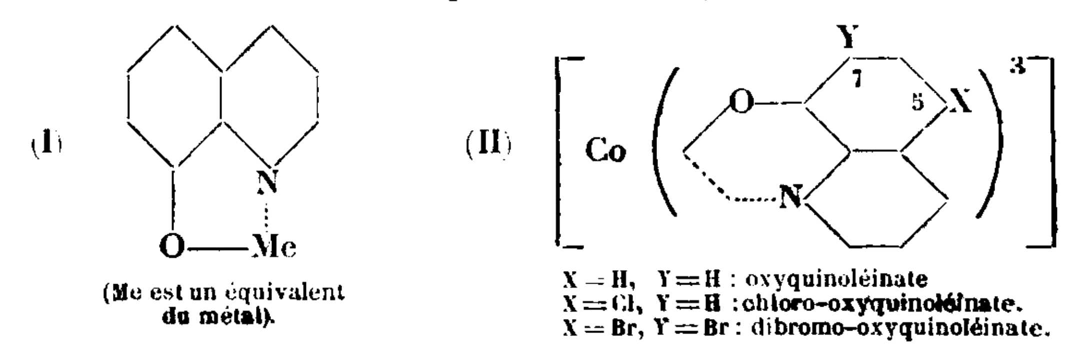
Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, cet acide se présente sous forme de fines lamelles fondant à 123°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante.

N° 23. — Contribution à l'étude des sels complexes de la 8-oxy-quinoléine; par A. ABLOV.

(2.12.1932).

Nous avons préparé les sels d'oxyquinoléine de cobalt et de chrome trivalents. Dans toutes les conditions de travail il se forme avec le cobalt III le même sel : l'oxyquinoléinate de formule $[Co(C^9H^6ON)^3]$. Nous ne sommes pas parvenus à préparer de cobaltiammine partiellement substituée par l'oxyquinoléine. La chloro-oxyquinoléine et la dibromo-oxyquinoléine donnent avec le cobalt III des sels du même type que l'oxyquinoléinate. L'oxyquinoléine donne avec le chrome un sel répondant à la formule $[Cr(C^9H^6ON)^3]$.

On a publié tout récemment différentes méthodes de dosage et de séparation des métaux au moyen de la 8-oxy-quinoléine (1). En réalité, ce réactif donne avec beaucoup de métaux bivalents et trivalents des sels difficilement solubles et très stables, qui sont particulièrement indiqués pour des buts analytiques. A ces sels on attribue la structure de complexes internes (I) :



(Me est un équivalent du métal).

X = H, Y = H : oxyquinoléinate
X = Cl, Y = H : chloro-oxyquinoléinate.
X = Br, Y = Br : dibromo-oxyquinoléinate.

G. Bargellini et I. Bellucci (2) ont montré que, des sept oxyquinoléines isomères, ce n'est que le dérivé ortho qui donne naissance à des sels difficilement solubles et colorés intensément, parfois solubles dans les solvants organiques, Les sels de nickel et de palladium peuvent être sublimés dans le vide sans se décomposer. Le sel de nickel ne présente pas les réactions spécifiques du

(1) Voir particulièrement : R. Berg, *J. prakt. Chem.*, 1927, t. 115, p. 178. F. Hahn et K. Vieweg, *Z. anal. Chem.*, 1927, t. 71, p. 122.

(2) G. Bargellini et I. Bellucci, *Gazz. chim. ital.*, 1923, t. 53, p. 605.

nickel. Les propriétés anormales de ces sels d'oxyquinoléine ont déterminé les auteurs cités à leur attribuer la structure de complexes internes.

Pour compléter l'étude des sels d'oxyquinoléine je me suis proposé de préparer ses combinaisons avec le cobalt et le chrome trivalents. On sait que ces métaux donnent des sels complexes dont l'indice de coordination du cation central est toujours de 6.

En oxydant par l'eau oxygénée un mélange d'oxyquinoléine et de chlorure cobalteux en solution alcoolique, j'ai obtenu l'oxyquinoléinate cobaltique $[Co(C^9H^6ON)^3]$. La constitution de ce sel ne peut être autre que celle d'un complexe interne (II). Ce sel prend de même naissance en exposant à l'action de l'air un mélange de solutions alcooliques d'oxyquinoléine et de chlorure cobalteux. Il se forme en même temps du peroxyde d'hydrogène, ce qui d'ailleurs a lieu dans tous les cas de formation de sels de cobalt trivalent par oxydation à l'air.

La formation d'oxyquinoléinate cobaltique partant des sels de cobalt bivalent une fois démontrée, une autre question se pose : celle d'une possibilité de combinaison directe de l'hydroxyde cobaltique avec l'oxyquinoléine. En chauffant la suspension d'hydroxyde cobaltique avec l'oxyquinoléine il se forme l'oxyquinoléinate cobaltique.

De même il m'a semblé intéressant d'étudier l'action de l'oxyquinoléine sur les sels complexes cobaltiques (cobaltiammines). On pourrait s'attendre ici à la formation de sels complexes solubles. L'action de l'oxyquinoléine sur le dichlorure de chloro-pentammine-cobalt III conduit exclusivement à l'oxyquinoléinate cobaltique (3); mais ce qui est curieux, c'est que l'action de l'oxyquinoléine sur le chlorure de 1.6-dichlorodiéthylènediamine-cobalt III on obtient le même sel : l'oxyquinoléinate cobaltique. On sait que les chlorures de cis- ou trans-dichlorodiéthylènediamine-cobalt III chauffés en solution aqueuse conduisent au même équilibre (4) :

$$\left.\begin{array}{l}1.6Cl[Co\ en^2Cl^2]\\ 1.6Cl[Co\ en^2Cl^2]\end{array}\right\rangle \rightarrow 1.2Cl^2[Co\ en^2(H^2O)Cl] \rightarrow 1.2Cl^3[Co\ en^2(H^2O)^2]$$

Le point de départ peut donc être ou le chlorure de cis- ou celui de trans-dichloro-diéthylènediamine-cobalt III.

Etant donnée cette tendance de l'oxyquinoléine de se fixer au cobalt, j'ai fait pareillement agir cette substance sur le trichlorure d'hexammine-cobalt III. Or, dans ce cas il se forme de même l'oxyquinoléinate cobaltique. C'est le premier cas, à ma connaissance, où l'on peut substituer directement par une autre base les molécules d'ammoniaque dans le sel lutéocobaltique. De ces recherches il résulte que l'oxyquinoléine donne avec le cobalt trivalent un sel complexe plus parfait que les cobaltiammines même.

Il y a intérêt, à étudier l'influence des substituants introduits

(3) A propos de nomenclature voir : M. Delépine, Réforme de nomenclature de Chimie minérale, *Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. 43, p. 209.

(4) A. Uspensky et K. Tschibisoff, *Z. anorg. Chem.*, 1927, t. 164, p. 331.

dans la molécule d'oxyquinoléine du point de vue de la possibilité de formation de sels complexes et de comparer leurs propriétés. Jusqu'à présent il n'y a que la 5-chloro-oxyquinoléine et la 5.7-dibromo-oxyquinoléine qui ont été étudiées. Ces oxyquinoléines substituées se comportent comme l'oxyquinoléine elle-même. Quelques différences se présentent seulement quand on considère les solubilités des sels complexes : ceux des oxyquinoléines substituées sont beaucoup moins solubles que l'oxyquinoléinate.

Etant donnée l'insolubilité de ces sels de cobalt dans l'eau et dans d'autres solvants, il était impossible de procéder à des mesures physico-chimiqucs et de prouver ainsi la justesse de la structure admise.

Dans une autre série de recherches j'ai remplacé le cobalt par le chrome. En chauffant en tube scellé l'oxyquinoléine avec du trichlorure d'hexa-uréo-chrome III pendant quelques minutes, il se forme de l'oxyquinoléinate de chrome. Ce dérivé est aussi insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques.

Partie expérimentale.

1° En mélangeant les solutions alcooliques de chlorure cobalteux et d'oxyquinoléine (ortho), on obtient une liqueur rouge brun. En ajoutant ensuite à cette solution de l'eau oxygénée, la couleur devient plus foncée. Le lendemain on trouve dans la solution de petits cristaux noirs, brillants.

On dissout 1,2 g. (1 mol.-g.) de chlorure cobalteux $Cl^2Co.6H^2O$ dans 20 cm³ d'alcool à 95 0/0 et on ajoute à la solution bleue 10 cm³ de peroxyde d'hydrogène à 30 0/0. On mélange cette solution rose avec des quantités variables d'oxyquinoléine (1 à 4 mol.-g.) dissoute dans 15 cm³ d'alcool. Le lendemain la solution brune laisse déposer des cristaux, qui, au microscope, apparaissent sous forme d'octaèdres allongés, brun vert. Réduite en poudre la substance a une couleur brun orange. Le rendement en produit cristallin croît avec la quantité d'oxyquinoléine employée :

Mol. d'oxyquinol.	Poids	Subst. noir-brun
1	0,75 g.	0,2 g.
2	1,50	0,7
3	2,20	1,16
4	3,00	2,00

La substance est insoluble dans l'eau, même à l'ébullition. En faisant bouillir cette substance avec de l'alcool éthylique, amylique ou du chloroforme, on obtient des liqueurs colorées en jaune brun. Elle est insoluble aussi dans les acides minéraux étendus. L'acide chlorhydrique conc. dissout facilement la substance, même à froid. La solution étendue avec de l'eau prend la couleur jaune brun et mélangée avec une solution d'iodure de potassium amidonné met en liberté de l'iode. Dissoute dans l'acide sulfurique concentré, et additionnée, après dilution, de nitrate d'argent, elle ne donne pas de précipité.

D'après le mode de formation, les propriétés et l'analyse le produit est un oxyquinoléinate cobaltique.

Pour l'analyse, la substance a été préparée comme suit : on ajoute à la solution de 1,2 g. de chlorure cobalteux dans 20 cm³ d'alcool, 5 cm³ d'eau oxygénée et une solution de 3 g. d'*o*-oxyquinoléine dans 20 cm³ d'alcool. Le lendemain on décante les cristaux séparés et on les laisse digérer à froid avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis on les réduit en poudre dans un mortier d'agate et on les lave de nouveau à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, on les sèche à l'air et enfin à l'étuve à 120–130°. La substance se présente comme une poudre brun vert.

Analyse. — Subst., 0,2008 g. ; N^2, 15,0 cm³ (à 20° sous 769 mm.). Trouvé : N 0/0, 8,59. — Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: N 0/0, 8,55.

La substance doit être bien séchée à l'étuve, car elle est hygroscopique; les analyses faites sur la substance séchée seulement à l'air ont toujours donné des chiffres inférieurs à la théorie.

2° La même subtance a été obtenue aussi par simple oxydation avec l'oxygène de l'air. On dissout d'une part 1,2 g. de chlorure cobalteux et d'une antre 3,8 g. d'oxyquinoléine dans de l'alcool et on mélange ces solutions. La liqueur rouge, dont le volume atteint 60 cm³ est mise dans un verre. Le lendemain la solution brunit et laisse déposer de petits cristaux noirs et en même temps des cristaux rouges (oxyquinoléinate cobalteux). Au bout de quelques jours tout l'alcool est évaporé et toute la substance se présente comme un mélange de cristaux noirs et rouges. Il se forme en même temps de l'eau oxygénée qui peut être décelée dans les eaux de lavage. Le mélange des cristaux est digéré avec l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout l'oxyquinoléinate cobalteux ; pour le reste on procède de la même façon que dans le cas précédent.

Analyse. — Subst., 0,2722 g. ; N^2, 20,8 cm³ (à 18° sous 743 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8,57. — Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: N 0/0, 8,55.

3° *Hydroxyde cobaltique et oxyquinoléine.*

L'hydroxyde cobaltique, obtenu (5) en partant de 2,9 g. de nitrate cobalteux $(NO^3)^2Co,6H^2O$ est lavé à fond avec de l'eau. On le met dans de l'eau, à laquelle on ajoute une solution alcoolique (50 cm³) de 4,3 g. d'oxyquinoléine. Ce mélange est chauffé pendant 3 heures à 100°. On obtient ainsi une masse de couleur brun vert, sale. Lorsque tout l'alcool a été chassé, on ajoute de l'eau et de l'acide chlorhydrique dilué et on chauffe la solution. L'oxyquinoléine en excès est dissoute, en même temps qu'une partie de la substance. On filtre, on lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores, on sèche d'abord à l'air, puis à l'étuve à 100–120°. La substance se présente comme une poudre brun vert. Au microscope (grossissement 540) on voit des aiguilles jaune vert.

Analyses. — I. Subst., 0,3731 g. ; Co, 0,04515. — Trouvé : Co 0/0, 12,11. — II. Subst., 0,3348 g. : Co, 0,03935 g. — Trouvé : Co 0/0, 11,76. — III. Subst., 0,4997 g. ; N^2, 39,6 cm³ (à 28° sous 752 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8,53. — Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: Co 0/0, 12,00 ; N 0/0, 8,55.

(5) L'hydroxyde cobaltique a été préparé d'après les indications de SCHRÖDER, *Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie*, 7 Aufl., T. V., Abt. 1, p. 221.

4° Dichlorure de chloro-pentammine-cobalt III et oxyquinoléine.

On dissout 1 g. de cobaltiammine dans de l'eau et ou mélange avec une solution alcoolique de 1,8 g. d'oxyquinoléine (un peu plus que 3 mol.). En chauffant le mélange au bain-marie on voit se former une substance brune; au bout de quelques heures la transformation est complète. Pour le reste on procède comme dans les cas précédents. Poudre brun-vert, qui au microscope se présente sous forme d'aiguilles.

Analyse. — Subst., 0,2459 g.; N^2, 19,35 cm^3 (à 21° sous 754 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8,79. — Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: N 0/0, 8,55.

5. Chlorure de trans-dichloro-diéthylènediamine-cobalt III et oxyquinoléine.

On dissout 3 g. de chlorure-praséo dans 50 cm^3 d'eau et on ajoute à la solution chaude 1,4 g. d'oxyquinoléine (1 mol.) dissoute dans 10 cm^3 d'alcool. A froid, la réaction n'a pas lieu. En chauffant le mélange au bain-marie pendant deux heures la transformation est complète. Il se dépose des cristaux brun-noir tandis que la solution devient rouge foncé. On filtre la substance, on la lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique étendu et enfin à l'eau et on la sèche à l'air, puis à 110-120°. Au microscope le produit se présente sous forme de prismes brun vert bien formés.

Analyse.— Subst., 0,2207 g.; N^2, 16,8 cm^3 (à 19° sous 759 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8,66. — II. Subst., 0,17415 g. : $(SCN)^2[CoPy^4]$, 0,1727. — Trouvé : Co 0/0, 11,90. Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: N 0/0, 8,55 et Co 0/0, 12,00.

Pour le dosage du cobalt, la substance a été chauffée avec de l'acide oxalique anhydre au bain d'air, le résidu calciné et dissous dans du sulfate acide de potassium fondu. La précipitation du cobalt a été faite d'après la méthode de G. Spacu et J. Dick (6).

La solution mère, rouge foncé, évaporée laisse déposer de grands prismes orange foncé, facilement solubles dans l'eau. Cette substance a été identifiée comme chlorure lutéo-cobaltique $Cl^3[Co\,en^3]$, $3H^2O$.

6. Chlorure d'hexammine-cobalt III et oxyquinoléine.

On mélange des solutions de 0,7 g. de lutéochlorure dans de l'eau et de 1,1 g. d'oxyquinoléine dans de l'alcool et on chauffe ce mélange au bain-marie. Après une demi-heure on voit déjà se former le précipité brun d'oxyquinoléinate cobaltique. Pour s'assurer que la réaction est finie, on chauffe le mélange encore pendant quelques heures, on ajoute ensuite de l'eau et de l'acide chlorhydrique étendu et on laisse jusqu'au lendemain. On filtre, on lave à fond à l'eau et on sèche la substance à 110-120°.

Analyse. — Subst., 0,2713 g.; N^2, 21,25 cm^3 (à 16° sous 748 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8,94. — Calculé pour $[Co(C^9H^6ON)^3]$: N 0/0, 8,55.

(6) G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Ch.*, 1927, t. 71, p. 97.

Hydroxyde cobaltique et 5-chloro-8-oxyquinoléine.

L'hydroxyde cobaltique, obtenu en partant de 1,15 g. de nitrate cobalteux, est mis dans de l'eau, après quoi on y ajoute une solution alcoolique contenant 2,15 g. de chloro-oxyquinoléine. On chauffe cette suspension au bain-marie dans une fiole conique. Bientôt le contenu devient homogène de couleur brun vert. En quelques heures la transformation est complète. On y ajoute alors de l'eau et de l'acide chlorhydrique étendu. On chauffe de nouveau au bain-marie, on filtre, on lave bien à l'eau, on sèche à l'air, puis à l'étuve à 110-120°.

La substance a le même aspect que l'oxyquinoléinate cobaltique, elle est insoluble dans l'eau et plus difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu que le sel correspondant de l'oxyquinoléine.

Analyse. — I. Subst., 0,3470 g. ; Co, 0,03365 g. — Trouvé : Co 0/0, 9,70. — II. Subst., 0,3188 g. ; Co, 0,03215 g. — Trouvé : Co 0/0, 10,08. — III. Subst., 0,2520 g. ; N^2, 15,45 cm^3 (à 19° sous 758 mm.). — Trouvé : N 0/0, 7,00. — Calculé pour $[Co(C^9H^5ONCl)^3]$: Co 0/0, 9,91 ; N 0/0, 7,07.

Pour le dosage du cobalt, la substance a été calcinée avec de l'acide oxalique anhydre et l'oxyde de cobalt réduit dans un courant d'hydrogène.

La même substance a été obtenue aussi par une autre voie. On dissout 0,5 g. de chlorure cobalteux dans 10 cm^3 d'alcool, on ajoute 1,1 g. (3 mol.) de chloro-oxyquinoléine dissoute dans 10 cm^3 d'alcool et 3 cm^3 d'eau oxygénée à 30 0/0. On obtient un mélange non homogène de couleur brun jaune, qui peu à peu se transforme en une masse brun vert. En même temps les cristaux jaune rouge de chloro-oxyquinoléinate cobalteux, qui diffèrent de ceux de l'oxyquinoléinate cobalteux par leur faible solubilité dans l'alcool, disparaissent. Au bout d'une semaine, quand presque tout l'alcool est évaporé, on traite le mélange avec de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on lave à l'acide chlorhydrique étendu, puis à fond à l'eau et on sèche d'abord à l'air, puis à 110-120°. Poudre brun vert qui au microscope se présente sous forme de petites aiguilles vert brun.

Analyse. — Subst., 0,4014 g. ; Co, 0,03845. — Trouvé : Co 0/0, 9,58. — Calculé pour $[Co(C^9H^5ONCl)^3]$: Co 0/0, 9,91.

Hydroxyde cobaltique et 5.7-dibromo-oxyquinoléine.

On met un mélange de 4,55 g. de dibromo-oxyquinoléine et d'hydroxyde cobaltique, préparé en partant de 1,45 g. de nitrate cobalteux, dans une solution hydro-alcoolique et on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures. Il se forme une substance vert brun, qu'on filtre et lave bien à l'eau. La substance séchée est lavée au benzène, puis séchée à l'air. Pour épuiser les dernières traces de dibromo-oxyquinoléine, on pulvérise la substance dans un mortier d'agate et on la lave à fond à l'acétone. Après séchage, on la pulvérise de nouveau et on la sèche à 120-130°

Analyse. — Subst., 0,4156 g. ; N^2, 16,5 cm^3 (à 23° sous 757 mm.). — Trouvé N 0/0, 4,43. — Calculé pour $[Co(C^9H^4ONBr^2)^3]$: N 0/0, 4,35.

Lorsqu'on chauffe la dibromo-oxyquinoléine avec du trichlorure d'aquo-pentammine-cobalt III dans une solution aqueuse, ce dernier sel complexe se décompose et l'hydroxyde cobaltique se dépose.

Par contre le chlorure purpuréocobaltique chauffé avec de la dibromo-oxyquinoléine conduit au dibromo-oxyquinoléinate cobaltique ; 3 g. de dibromo-oxyquinoléine avec 50 cm³ d'alcool et une solution aqueuse faiblement ammoniacale de 1,1 g. de chlorure-purpuréo sont mélangés et chauffés au bain-marie plusieurs heures. On filtre la substance et on la lave à l'eau, puis à l'acétone, qui dissout la dibromo-oxyquinoléine libre, on la sèche à l'air, puis la pulvérise et enfin la sèche à 120°.

Analyse. — Subst., 0,3862 g. ; $(SCN)^2[CoPy^4]$, 0,2052. — Trouvé : Co 0/0, 6,37. — II. Subst., 0,4057 g. ; N^2, 15,5 cm³ (à 17° sous 762 mm.). — Trouvé : N 0/0, 4,41. — Calculé pour $[Co(C^9H^4ONBr^2)^3]$: Co 0/0, 6,11 ; N 0/0, 4,35.

Oxyquinoléinate de chrome $[Cr(C^9H^6ON)^3]$.

On met dans un tube 1,1 g. de trichlorure d'hexa-uréo-chrome III et 1,3 g. d'oxyquinoléine, on ajoute un peu d'eau et d'alcool et on ferme le tube. On chauffe pendant 2-3 heures dans de l'eau bouillante. En moins de cinq minutes, le mélange non homogène se transforme en une masse cristalline, rouge brun. La substance est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau et enfin une fois à l'alcool. On la sèche à l'air et puis à 120°. La substance est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique étendu ; par contre soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Analyse. — Subst., 0,5313 g. ; Cr^2O^3, 0,0809, Trouvé : Cr 0/0, 10,42 — II. Subst., 0, 2120 ; N^2, 16,95 cm³ (à 24° sous 752 mm.). — Trouvé N 0/0, 9,77. III. Subst., 0,1796 ; N^2, 14,1 cm³ (à 19° sous 747 mm.), — Trouvé : N 0/0, 8,79 0/0. — Calculé pour $[Cr(C^9H^6ON)^3]$: Cr 0/0, 10,74 ; N 0/0, 8,68.

L'étude plus détaillée de l'oxyquinoléinate de chrome, ainsi que celle des autres dérivés de l'oxyquinoléine déjà commencée, sera publiée dans une note ultérieure

Il est de mon devoir d'adresser ici à M. le Professeur N. Costachescu les remerciements les plus chaleureux pour l'intérêt qu'il m'a témoigné au cours de ce travail.

Laboratoire de Chimie minérale de l'Université de Jassy (Roumanie).

N° 24. — Cryostat pour basses et très basses températures; par MM. Paul WOOG, Jean GIVAUDON et Fernand DAYAN.

(9.12.1932.)

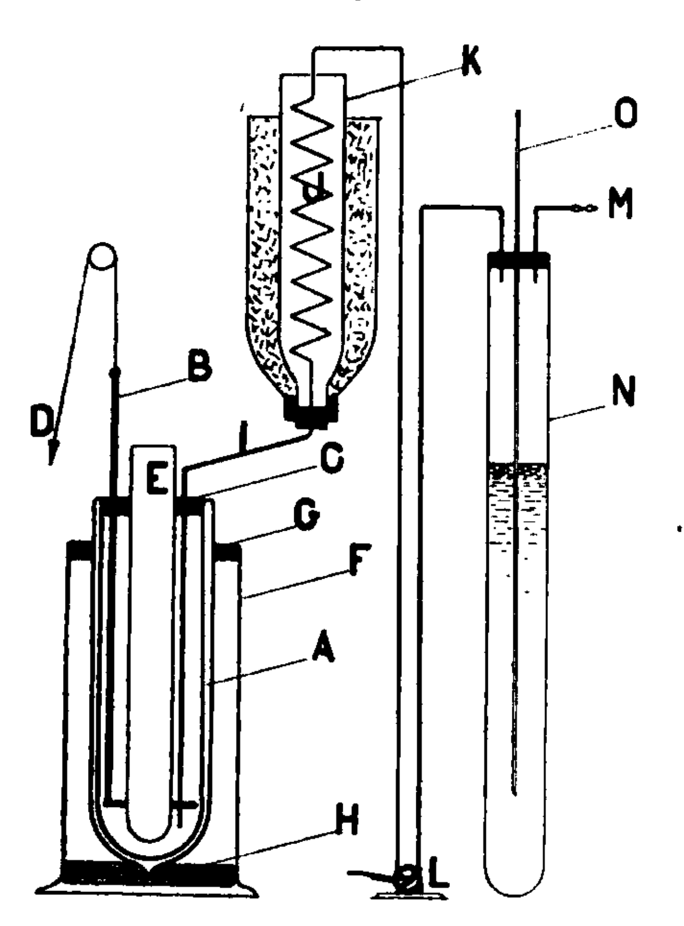
Cryostat très simple permettant de maintenir au 1/10 de degré toute température jusqu'à — 60° au moins et composé d'un vase à doubles parois renfermant de l'acétone maintenue agitée par voie mécanique et que l'on refroidit aux environs de la température à atteindre par apports successifs de neige carbonique. Pour ajuster la

température et la maintenir constante, quand cette température tend à se relever, on puise, au moyen d'une canalisation où règne une dépression réglée, une petite quantité d'acétone qui, aspirée, monte dans un serpentin entouré de neige carbonique, s'y refroidit, et peut être renvoyée dans le cryostat qui reçoit ainsi les frigories nécessaires. Un robinet à levier permet ce réglage, dont la facilité est telle qu'une commande automatique a semblé superflue.

Il est de pins en plus souvent nécessaire de disposer dans les laboratoires de cryostats où l'on puisse réaliser et maintenir constantes les basses températures nécessaires à des mesures ou à des essais. Il en est ainsi, par exemple, pour l'étude, devenue courante, de la viscosité des lubrifiants poursuivie jusqu'aux environs du point de solidification de ces produits. Le montage très simple décrit ci-après, permet de travailler commodément à toute température, au moins jusqu'à — 60°, en réalisant une constance de l'ordre de 1/10 de degré.

Ce montage comprend le cryostat proprement dit, puis les dispositifs de refroidissement et de réglage.

Le cryostat est un vase à doubles parois de d'Arsonval A de 750 cm³ de capacité, rempli d'acétone. La température de ce liquide est maintenue homogène par un agitateur B dont l'anneau inférieur, en aluminium, est scellé au mélange litharge-glycérine dans un tube de verre qui, mauvais conducteur de la chaleur, peut coulisser, sans être géné par les dépôts de givre, au travers de la broche C



fermant le vase de d'Arsonval. Un petit moteur électrique muni d'une démultiplication et d'une manivelle tire sur le fil D et imprime à l'agitateur un mouvement alternatif à la cadence d'une course par seconde environ. Le réservoir d'un thermomètre à alcool ou à toluène plonge dans l'acétone tandis que la tige du thermomètre traverse D en passant par une petite gaine de cuivre. Les produits à étudier sont introduits dans le tube-laboratoire E centré à frottement dur dans la broche C. Le vase à doubles parois est monté dans un bocal de verre F par l'intermédiaire d'une couronne de liège G; un petit secteur de cette anneau de liège a été coupé et remplacé par un bloc de matière moulée transparente ou de verre formant regard et facilitant les lectures thermométriques. Un disque de liège H percé à son centre, reçoit la pointe de scellement du vase de d'Arsonval. Ce vase est enduit à l'extérieur d'un mélange de glycérine et d'alcool qui empêche le dépôt de buées; il en est de même de la paroi intérieure du bocal F.

Un tube I plongeant dans l'acétone et calorifugé sur son trajet extérieur, aboutit à un serpentin en cuivre J. placé au-dessus du cryostat et entouré d'un bain d'acétone et de neige carbonique contenu dans le vase K. Le vase K est fortement calorifugé à la soie de verre. Le serpentin J est relié à un robinet à trois voies L dont le boisseau est commandé par un levier à ressort de rappel et à une source de vide M dont la profondeur est réglée par le vase de Mariotte N. Un tarage préalable effectué au moyen d'un manomètre à eau non figuré sur le croquis, permet de repérer le degré d'enfoncement du tube O correspondant, lorsque le robinet L est ouvert, à une aspiration de l'acétone jusqu'au bas du serpentin J, jusqu'à son milieu ou jusqu'aux spires supérieures.

Le montage du robinet L est effectué de telle manière que si on appuie sur le levier, on puise une petite quantité d'acétone dans le vase à doubles parois et on l'aspire dans le serpentin de cuivre jusqu'au niveau réglé par le degré d'enfoncement du tube O; cette acétone refroidie peut redescendre dans le vase à doubles parois et se mélanger à son contenu lorsque, abandonnant le levier de commande du robinet L, ce dernier remet, par la 3e voie, la canalisation I en communication avec l'atmosphère. On voit donc qu'il est possible, par la simple manœuvre du robinet L d'ajouter au bain d'acétone les frigories que l'on désire y introduire.

Pour faire fonctionner l'appareil, on commence par refroidir le bain d'acétone au voisinage de la température à réaliser en y ajoutant peu à peu de la neige carbonique. Puis on ajuste la température et on la maintient au degré désiré par des apports successifs de froid. Pour régler cette introduction de frigories, l'opérateur peut faire jouer deux facteurs :

1° Le volume de l'acétone aspirée dans le serpentin, volume qui est fonction de l'enfoncement du tube O;

2° La durée de refroidissement de l'acétone aspirée dans le serpentin qui dépend du temps d'ouverture du robinet L.

Pour maintenir constante la température réalisée dans le cryostat, il suffit de surveiller la température du bain d'acétone et, dès que l'on constate une tendance au réchauffement, de s'y opposer en

appuyant sur le levier du robinet L une ou plusieurs fois et plus ou moins longuement, cadences que l'on saisit très rapidement. Le tube O doit être d'autant plus enfoncé que le cryostat travaille à plus basse température. Les écarts de température observés dans le bain d'acétone sont de 2 à 3 dixièmes de degré autour d'une position moyenne : ils ont une répercussion de l'ordre du dixième de degré sur la température de l'échantillon que l'on examine.

La réalisation et l'entretien de températures constantes avec ce dispositif sont tellement aisés qu'il nous a semblé inutile de rendre automatique la commande du robinet L.

L'appareil est d'ailleurs facilement transformable en thermostat : son fonctionnement est inversé, mais sa manœuvre reste la même. De 0° à + 6° environ, il suffit d'employer un mélange d'eau et de glace pour entourer le serpentin ; de + 6° à + 30°, le serpentin est réchauffé par un bain d'eau chaude. Dans ce cas, le bain d'acétone est avantageusement remplacé par un bain d'eau.

(Laboratoire Central de la Compagnie Française de Raffinage.)

N° 25. — Sur le dosage de l'eau de cristallisation ; par MM. V. CERCHEZ et C. PANAITESCU.

(12.12.1932.)

Les sels minéraux perdent partiellement ou totalement leur eau de cristallisation en présence de xylène ou de benzène bouillant. En utilisant un appareil du genre de celui de Marcusson, il est possible de doser la quantité d'eau contenue dans le sel. Les résultats obtenus témoignent que le xylène n'enlève que l'eau susceptible d'être dégagée à l'étuve vers 130°.

On peut préparer par ce même procédé de l'acide oxalique ainsi que du sulfate de sodium anhydre.

Le dosage de l'eau de cristallisation dans les sels minéraux et organiques s'effectue habituellement par chauffage à l'étuve. Cette méthode ne permet d'arriver qu'assez lentement au résultat désiré en exigeant toute une série de pesées.

D'autre part, et en raison des inconvénients du chauffage à l'étuve, divers auteurs ont proposé de doser l'eau contenue dans divers produits tels que la craie, le pétrole, la pâte de bois, les savons, etc., en l'entraînant par du pétrole, du toluène, du xylène, de l'acétate d'amyle, etc. et en mesurant le volume d'eau qui se sépare.

Les dispositifs utilisés dans ce but sont en principe tout simplement des appareils de distillation ou d'extraction du type Soxhlet munis d'un dispositif permettant la lecture du volume d'eau (1).

(1) Marcusson, *Mitt. aus d. königl. Materialprüff*, 1904, t. **22**, p. 48 ; 1905, t. **23**, p. 58 ; Hoffman, *Rev. hebd. d. Brasserie*, 1904, t. **12** ; Graefe, *Houille*, 1904, t. **3**, p. 681 ; Aschmann-Arend, *Chem. Ztg.*, 1906, p. 953 ; Sjollema, *Chem. Ztg.*, 1906, p. 78 ; Thoerner, *Z. angew. Chem.*, 1908

On sait depuis longtemps que l'eau n'est pas fixée de la même manière par les divers produits et qu'il faut faire une distinction entre l'eau hygroscopique d'une part, et l'eau de cristallisation et d'hydratation d'autre part.

Il est généralement admis que par les procédés habituels de dosage, on obtient en premier lieu l'eau hygroscopique — retenue par adsorption — mais l'eau de cristallisation peut aussi être enlevée dans ces conditions.

Nous nous sommes proposés d'examiner si l'eau de cristallisation ; elle aussi, est susceptible d'être entraînée par le xylène et dans l'affirmative d'instituer une méthode de dosage de l'eau de cristallisation.

On ne trouve dans la littérature que peu de renseignements à ce sujet : Graebe et Ullmann (2), d'une part, et Pechmann (3) d'autre part, mentionnent qu'il est possible d'éliminer l'eau de cristallisation par chauffage avec un dissolvant neutre. Ils déshydratèrent de cette façon l'acide *o*-benzoylbenzoïque.

Les expériences que nous avons entreprises dans ce but ont montré que l'eau de cristallisation est entraînable par le xylène et qu'il y a là un moyen rapide et commode de dosage.

Dans nos premières expériences nous avons utilisé l'appareil d'Aufhäuser (4) qu'on trouve facilement dans le commerce. Nous fûmes pourtant bien vite obligés de renoncer à cet appareil étant donné les petites quantités d'eau avec lesquelles nous avions affaire. Voilà pourquoi nous fîmes appel à l'appareil de Marcusson qui est à la fois le plus facile à construire et le plus simple de tous les dispositifs analogues. Pour augmenter la précision des dosages, nous le modifiâmes de la façon suivante (5) :

Le tube gradué, d'une capacité de 5 cm³ fut notablement aminci

t. **21**, p. 148; Gray, *Z. angew. Chem.* 1908, t. **21**; Hoffman, *Z. angew. Chem.*, 1908, t. **21**, p. 2095; Schwalbe, *Z. angew. Chem.*, 1908, t. **21**, p. 400 ; Fabris, *Unters. Nahr. Gen.*, 1911, t. **22**, p. 354; Sadther, *Unters. Nahr. Gen.*, 1912, t. **23**, p. 146; Mai-Rheinberger, *Unters. Nahr. Gen.*, 1912, t. **24**, p. 125; Hogdin, *Unters. Nahr. Gen.*, 1913, t. **25**, p. 158; Michel, *Chem. Ztg.*, 1913, t. **37**, p. 353 ; Schlaepfer, *Z. angew. Chem.*, 1914, t. **27**, p. 52 ; Schaeffer, *Chem. Ztg.*, 1924, t. **48**, p. 761; Bedwell-Sterling, *Ind. and Eng. Chem.*, 1925, t. **17**, p. 147; Herbst, *Chem. Ztg.*, 1926, t. **50**, p. 383 ; Schapiro, *Chem. Ztg.*, 1926, t. **50**, p. 579 ; Kattwinkel, *Glückauf*, 1926, t. **62**, p. 1413; Tausz-Rumm, *Z. analyt. Chem.*, 1926, t. **69**; Rossler, *Chem. Ztg.*, 1927, t. **51**, p. 688; Boller, *Chem. Ztg.*, 1929, t. **53**, p. 70; Pritzker-Junkunz, *Chem. Ztg.*, 1929, t. **53**, p. 603 ; Prjaniscanikow-Telnow, *Z. analyt. Chem.*, 1929, t. **76**, Casimir-Popescu, *Inst. Geol. al Romániei.* 1929, t. **13**, p. 2; Lepper, *Z. Unters Lebensm.*, 1930, t. **54**, p. 934 ; Rewald-Schwieger, *Chem. Ztg.*, 1930, t. **54**, p. 281 ; Lundin, *Chem. Ztg.*, 1931, t. **55**, p. 762; Fabris, *Z. Unters Lebensm.*, 1931, t. **61**; p. 354; Panaitescu, *Bal. Cultivarei si Fermentarei Tutunului*, 1931, t. **4**; Youtz-Lauer, *Paper Trade* 1931, t. **93**, p. 173; Church-Wilson, *Soap*, 1931, t. **7**, p. 35.

(2) Graebe et Ullmann, *Lieb. Ann.*, 1896, t. **291**, p. 9.

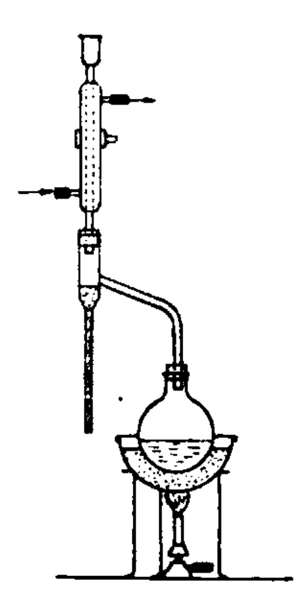
(3) Pechmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1880, t. **13**, p. 1612.

(4) Aufhäuser, *Z. Ol-u. Fett.-Indust.*, 1923, t. **43**, p. 573.

(5) Notre appareillage ne diffère d'ailleurs en rien de celui déjà utilisé entre autres par Youtz et Lauer, ou bien par Church et Wilson.

de façon à ce qu'une division d'un dixième de centimètre cube soit suffisamment grande pour avoir la possibilité d'apprécier à l'œil nu les centièmes de centimètre cube. Pour éviter toute cause d'erreur dans la lecture du volume d'eau, le tube gradué fut contrôlé avant nos expériences avec une pipette vérifiée.

Marche de l'opération. — Dans un ballon de 250 cm³ on introduit 5-10 g. de sel, ainsi que 100 cm³ de xylène. Le ballon est fermé par un bouchon en liège traversé par un tube coudé, qui conduit les vapeurs de xylène et d'eau dans le tube gradué et qui ramène dans le ballon l'excès de xylène. La partie supérieure du dispositif supporte un réfrigérant ascendant sans boules. L'appareil une fois



installé, on place le ballon sur un bain de sable et on chauffe. Le xylène ne tarde pas à entrer en ébullition en entraînant dans le tube gradué l'eau enlevée au sel. En raison de la différence de densité, l'eau se sépare du xylène d'une manière parfaite (6). L'opération se poursuit de la même manière jusqu'à ce que le volume d'eau n'augmente plus, résultat obtenu après une heure à une heure et demie de chauffage. On laisse refroidir, on fait la lecture et, en tenant compte de la température, on détermine le poids d'eau extrait.

A la fin de l'opération et avant de faire la lecture, il est bon de verser par la partie supérieure du réfrigérant quelques centimètres cubes de xylène, afin d'entraîner les gouttes d'eau qui peuvent adhérer aux parois.

Pour obtenir les sels auxquels on vient d'enlever ainsi d'une façon partielle ou totale l'eau de cristallisation, il ne reste plus qu'à filtrer le contenu du ballon. Le produit ainsi recueilli est débarrassé des traces de xylène qu'il peut encore contenir en le gardant quelque temps dans un dessiccateur à SO^4H^2. Il n'a subi aucune altération.

(6) Le tube gradué doit être lavé à l'acide sulfurique ou azotique avant chaque opération, ensuite rincé à l'eau distillée et séché. De cette façon la surface de séparation entre l'eau et le liquide entraînant est parfaitement nette.

Pour pouvoir apprécier la valeur du procédé, nous avons expérimenté sur divers hydrates et nous avons constaté d'une manière générale que le xylène ne peut entraîner que les molécules d'eau susceptibles d'être dégagées à l'étuve à 130°, température correspondant au point d'ébullition du xylène employé par nous.

			P. M.		H^2O 0/0	Quantité d'eau correspond. à 10 g. de subst.	Trouvé
1.	$S^2O^3Na^2$, 5 H^2O	Merck........	248,10		36,27	3,62	3,59
2.	SO^4Zn, 7 H^2O	Merck........	287,44	6 H^2O	37,57	3,75	3,70
3.	Cl^2Ba, 2 H^2O	Merck........	244,26		14,73	1,47	1,43
4.	SO^4Fe, 7 H^2O	Schuchardt...	277,90	6 H^2O	38,86	3,88	3,86
5.	SO^4Cu, 5 H^2O	Merck	249,63	4 H^2O	28,84	2,88	2,85
6.	SO^4Na^2, 10 H^2O	Merck	322,04		55,89	5,58	5,50
7.	SO^4Mg, 7 H^2O	Merck	246,38	6 H^2O	43,83	4,38	4,30
8.	$Mo^7O^{24}(NH^4)^6$, 4 H^2O	Merck	1236,00		5,82	0,58	0,58
9.	$Ba(OH)^2$, 8 H^2O	Merck	315,36		45,66	4,56	4.60
10.	$Fe(CN)^6K^4$ 3 H^2O	Merck	422,24		12,78	1,27	1,27
11.	SO^4Ca, 2 H^2O	Produit nat...	172,13		20,91	2,09	1,92
12.	Cl^2Co, 6 H^2O	Merck	237,84	5 H^2O	37,84	3,78	3.72
13.	CO^3Na^2, 10 H^2O	Merck	285,98		62,94	6,29	6,25

Il résulte par conséquent de nos expériences, que par entraînement au xylène, l'hyposulfite de sodium à 5 H^2O, le chlorure de baryum à 2 H^2O, le sulfate de sodium à 10 H^2O, le molybdate d'ammonium à 4 H^2O, l'hydroxyde de baryum à 8 H^2O, le ferrocyanure de potassium à 3 H^2O, et le carbonate de sodium à 10 H^2O abandonnent intégralement leur eau de cristallisation.

Dans les autres cas, le départ de l'eau de cristallisation n'est pas total. On sait en effet que les sels : sulfate de zinc à 7 H^2O, sulfate ferreux à 7 H^2O, sulfate de magnésium à 7 H^2O, et le chlorure de cobalt à 6 H^2O ne cèdent leurs dernières molécules d'eau, qu'à des températures plus élevées (7). Ainsi :

Le sulfate de zinc ne perd la dernière molécule d'eau qu'à 238°. Le sulfate ferreux à 7 H^2O, perd 6 H^2O, à 100°, et n'abandonne la dernière molécule d'eau que vers 300°. Le sulfate de cuivre à 5 H^2O, perd facilement 4 H^2O à 100°, ou à 38° dans le vide; mais la dernière molécule d'eau ne peut être chassée qu'à 200°. Le sulfate de magnésium à 7 H^2O, retient encore à 132° une molécule d'eau, qu'il ne perd qu'à 210°. Le chlorure de cobalt à 6 H^2O ne devient tout à fait anhydre qu'à 140°. En ce qui concerne le gypse (sulfate de calcium à 2 H^2O) la quantité d'eau dégagée correspond à la formation d'un mélange de sel anhydre et de l'hydrate à 1/2 H^2O. On sait en effet que le gypse donne par chauffage à 120-200° l'hydrate à 1/2 H^2O, ainsi que la modification α du sel anhydre. Le mélange ainsi obtenu constitue le plâtre du commerce ; notre produit présente les mêmes propriétés que le plâtre.

La méthode d'entraînement au xylène permet encore de préparer sans difficultés des quantités considérables de produits anhydres tels que l'acide oxalique et le sulfate de sodium, utilisé pour la dessication des substances organiques.

En ce qui concerne la préparation de l'acide oxalique anhydre en dehors des procédés par chauffage à l'étuve, il faut encore citer

(7) Rosenthiel, *Bull. Soc. chim.*, 1911, t. 9, p. 281, 284, 291.

celui de Hultman, Davis et Clarke (8), qui consiste à entraîner l'eau de cristallisation par du tétrachlorure de carbone dans un appareil assez compliqué. Pour préparer 1,500 kg. d'acide oxalique, il faut chauffer 24 heures, les auteurs eux-mêmes mentionnent d'autre part qu'une partie du tétrachlorure est perdue et que 18 0/0 reste attaché à l'acide oxalique anhydre. C'est en raison de tous ces inconvénients que dans les « Organic synthesis », vol. X, p. 78; 1930, on revient à l'ancienne méthode à l'étuve, en préconisant l'emploi du chauffage electrique.

Nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de préparer de l'acide oxalique anhydre en entraînant l'eau de cristallisation par du xylène. On obtient en effet aisément par ce procédé de l'acide oxalique anhydre mais en raison de la température élevée (130°), l'obtention du produit anhydre est accompagné d'une sublimation à la partie supérieure de l'appareil. D'autre part, au cours du dosage on recueille dans le tube gradué une quantité d'eau beaucoup plus grande que celle exigée par la théorie. En expérimentant avec 10 g. d'acide oxalique à $2H^2O$ (P. M. = 126), il se sépare 3,72 cm³ d'eau au lieu des 2,85 cm³ correspondant au départ de 2 molécules d'eau. Nous nous sommes alors demandé si l'excès n'était pas dû à la décomposition de l'acide oxalique, suivant le schéma :

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow CO^2 + CO + H^2O$$

Nous avons pu vérifier aisément cette supposition, eu reliant la partie supérieure du réfrigérant à un flacon laveur contenant de l'hydroxyde de baryum, l'autre extrémité du flacon laveur étant reliée à une trompe à eau. Quand l'appareil fut mis en marche, nous avons exercé une légère aspiration à l'aide de la trompe. Au début l'eau de baryte est à peine troublée, mais lorsque le xylène entre en ébullition, il est facile de constater un dégagement assez intense de CO^2, suffisant pour former dans le flacon laveur un abondant précipité de CO^3Ba. La décomposition de l'acide oxalique à 130° est ainsi démontré. L'acide oxalique préparé de cette façon est anhydre et très pur, ainsi qu'en témoigne un titrage par une solution de HOK; 0,500 g. d'acide ont été neutralisé par 0,6048 g. HOK alors que la théorie exige 0,6022.

Pour éviter la décomposition de l'acide oxalique ainsi que sa sublimation, nous avons remplacé le xylène par du benzène.

Dans ce cas, on évite ces inconvénients, la quantité d'eau recueillie correspond parfaitement à celle exigée par la théorie: trouvé : 2,85 g.; calculé : 2,85 g. et l'acide oxalique anhydre est très pur, puisque pour neutraliser 0,500 g. il faut employer 0,6044 g. HOK au lieu des 0,6022 exigés par la théorie.

Pour préparer une quantité plus importante d'acide oxalique anhydre, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'appareil de dosage que nous venons de décrire. Il suffit pour cela d'employer

(8) Hultman, Davis et Clarke, *J. Am. chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 368.

tout simplement un ballon — de grandeur variable suivant la quantité de produit mise en œuvre, — relié à un réfrigérant descendant. On introduit dans le ballon, par ex. 500 g. d'acide oxalique à $2H^2O$ et 500 cm³ de benzène. On chauffe ensuite sur bain de sable et recueille dans une éprouvette graduée le mélange de benzène et d'eau. Quand le ballon ne contient plus qu'une petite quantité de benzène, on y introduit à nouveau le benzène qui a distillé et qu'on a préalablement séparé de l'eau. On continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus que du benzène pur. Le contenu du ballon est alors essoré et l'acide anhydre maintenu quelque temps dans un dessiccateur à SO^4H^2 pour le débarrasser de toute trace de benzène qu'il pourrait encore contenir.

La préparation du sulfate de sodium anhydre qu'on utilise dans les laboratoires pour la dessiccation se réalise d'une façon identique en se servant de xylène ou de benzène.

De ces deux derniers exemples il résulte que pour éliminer l'eau de cristallisation, le xylène pourrait être remplacé par du benzène qui donne les mêmes résultats tout en évitant les décompositions dues à la température d'ébullition du xylène. Par conséquent la température de 130° ne serait pas indispensable pour faire partir de l'eau de cristallisation.

Nous sommes actuellement en train de poursuivre nos recherches en examinant les résultats obtenus en travaillant avec des liquides entraînants ayant des températures d'ébullition très variées.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à MM. les Professeurs E. Severin et E. Toporescu pour les utiles conseils qu'ils nous ont prodigués au cours de ce travail.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Ecole Polytechnique de Bucarest.)

N° 26. — Obtention et propriétés du thiocarbonate thalleux. Réaction spécifique du thallium; M. PICON.

(14.12.1932.)

Le thiocarbonate thalleux n'a pas été signalé. Il se prépare facilement et prend naissance chaque fois que le sulfure thalleux formé en milieu légèrement alcalin est mis en présence de sulfure de carbone : $STl^2 + S^2C = CS^3Tl^2$.

Sans être instantanée, cette réaction s'effectue à froid et rapidement.

La préparation consiste donc à traiter la solution d'un sel thalleux quelconque par un léger excès d'ammoniaque, de sulfhydrate d'ammonium et de sulfure de carbone. Le précipité noir, obtenu tout d'abord, fait place à un produit dense coloré en rouge vermillon. Après lavage avec de l'eau distillée bouillie on dessèche dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Analyse. — Trouvé : S, 18,52 et 18,72; Tl, 78,69 et 79,14. — Théorie pour CS^3Tl^2 : S, 18,60; Tl, 79,07.

Ce sel est amorphe, opaque, d'une très belle teinte rouge; il est parfaitement stable à froid, même dans le vide ou en présence de rayons ultraviolets. Par contre, il se décompose rapidement sous l'action de la chaleur. Dans le vide à 100°, il donne naissance au sulfure thalleux et libère la totalité du sulfure de carbone. La décomposition est complète après 6 heures de chauffe. Le sulfure restant est amorphe, noir et opaque; il commence à se volatiliser dans le vide de la trompe à mercure au-dessus de 300°; la transformation est très faible, et, même après 24 heures à 400°, elle ne s'effectue que sur 5 0/0 du produit.

Le chlore attaque ce sel dès la température ordinaire et donne le chlorure thalleux mélangé à du chlorure thallique. Le brome sec réagit aussi facilement et conduit au bromure thalleux. En présence d'eau, ces halogènes fournissent une oxydation et une solubilisation totales. Le métal passe à l'état de sel thallique soluble et le soufre se transforme en acide sulfurique. En ajoutant de la soude, les phénomènes d'oxydation s'effectuent également d'une façon complète, mais le thallium reste entièrement insoluble sous forme d'oxyde thallique noir. Cette dernière réaction nous a servi, comme nous l'indiquerons plus loin, pour analyser le thiocarbonate thalleux.

L'action de l'oxygène se produit déjà à 100° mais très lentement. La transformation en sulfate est quantitative à 300°. A l'air, le produit s'oxyde également dès 100° et parfois l'on observe son inflammation si on le chauffe rapidement vers 150°. Toutefois, l'obtention du sulfate n'est pas quantitative en présence d'air. Des parcelles de sulfure, sans doute protégées, restent souvent sans se transformer, même à 400°. En outre, une partie du soufre du sulfure de carbone, pendant l'oxydation de ce dernier, se fixe sur le sel et fournit du sulfate acide.

L'eau, à la température ordinaire, dissout une quantité très faible de ce sel qui peut être évaluée par dosage après évaporation de la solution aqueuse. On trouve une solubilité de 10 milligrammes par litre (1). Ce chiffre ne varie pas sensiblement si l'on utilise de l'eau bouillie ou non bouillie. Après addition d'ammoniaque jusqu'à une teneur de 5 0/0, la valeur de la solubilité reste la même; par contre, le sulfhydrate d'ammoniaque la diminue très fortement. A 100°, la solubilité dans l'eau augmente légèrement mais le sel se transforme déjà partiellement en sulfure.

L'acide chlorhydrique sec, dès la température ordinaire, donne le chlorure thalleux. L'acide sulfurique attaque violemment ce corps à froid et le transforme en sulfate; le soufre est libéré en sulfure de carbone, en acide sulfhydrique et sous forme élémentaire. L'acide nitrique fournit une réaction aussi intense; le métal passe à l'état de nitrate; il ne se produit que des traces de sulfate; on trouve également du soufre libre et du sulfure de carbone.

(1) La méthode de caractérisation du thallium que nous indiquons plus loin permet de retrouver 20 milligrammes de ce métal par litre de solution. Nous avons pu ainsi vérifier que les solutions saturées de thiocarbonate thalleux étaient au-dessous de cette concentration.

L'anhydride sulfureux réagit à partir de 250°. En opérant dans un appareil privé d'air par la trompe à mercure et à 300°, nous avons obtenu une transformation totale en sulfate d'après la réaction : $CS^3Tl^2 + 2SO^2 = CS^2 + SO^4Tl^2 + S^2$.

Cette réaction étant assez particulière, puisqu'elle aboutit à la réduction de l'anhydride sulfureux, nous avons recherché pour quelle raison l'oxydation du sel thalleux se produisait jusqu'au terme sulfate. Dans ce but, nous avons chauffé dans le vide à 300° du sulfite thalleux et nous avons constaté que ce composé ne donne pas naissance à du sulfate dès cette température, mais on l'obtient à 800°. La formation de ce dernier sel à partir du thiocarbonate s'explique donc vraisemblablement par l'obtention de sulfite comme produit intermédiaire.

L'ammoniac gazeux ou l'anhydride carbonique sont sans action, même à 300°. A cette température il ne reste plus, du reste, que du sulfure de thallium.

La potasse, la soude, l'ammoniaque ne réagissent pas à la température ordinaire.

Les oxydants fournissent des transformations très différentes suivant la nature des réactifs.

La fusion, à basse température, avec des oxydants tels qu'un mélange de sulfate et d'azotate d'ammonium permet de transformer totalement le thiocarbonate en sulfate de thallium sans perte de métal. Pour éviter ce dernier inconvénient, l'élimination des sels ammoniacaux doit être effectuée lentement au bain de sable.

En solutions aqueuses, les oxydants réagissent diversement. L'eau oxygénée, si elle n'est pas acide, est absolument sans action. Le ferricyanure de potassium libère la totalité du soufre sous forme insoluble, le thallium se dissout en oxyde thalleux et le réactif se réduit en ferrocyanure. Il ne se forme pas trace de sulfate. Avec le permanganate de potassium, par contre, c'est ce dernier sel qui prend naissance. La destruction du thiocarbonate est lente, mais complète, même à la température ordinaire. Toutefois, l'oxydation du soufre n'est pas totale; une partie se sépare sous forme élémentaire et du sulfure de carbone s'échappe dans l'atmosphère. L'acide sulfurique passe en solution à l'état de sel de potassium. Tout le thallium et le manganèse restent insolubles. le premier métal à l'état d'oxyde thallique. Les résultats sont identiques si l'on opère à l'ébullition.

Un certain nombre de sels métalliques en dissolutions aqueuses transforment le thiocarbonate; mais citons d'abord ceux qui ne réagissent pas : les sulfates ou nitrates de potassium, ammonium, sodium, calcium, baryum, fer divalent, nickel, cobalt, zinc, manganèse, chrome et uranyle.

D'autres sels fournissent des doubles décompositions ou des oxydations. Les chlorures de mercure divalent et de fer trivalent ne forment que très lentement, et seulement superficiellement, un précipité blanc de chlorure thalleux. Le sulfate de cadmium, le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, le nitrate et l'acétate de plomb donnent des réactions complètes. Le thallium se dissout totalement en sulfate, nitrate ou acétate; mais les thiocarbonates

de cadmium, d'argent, de cuivre et de plomb formés ne sont pas stables, particulièrement pour les deux premiers métaux dont on isole seulement les sulfures. L'instabilité est aussi très grande pour le sel de plomb; mais avec le cuivre on obtient un précipité noir qui, après dessiccation dans le vide à la température ordinaire, est constitué par du thiocarbonate partiellement décomposé.

Par oxydation, le nitrate ferrique donne du soufre sous forme élémentaire et dissout le thallium à l'état de nitrate thalleux. Le chlorure d'or se réduit et précipite de l'or métallique pendant que son chlore oxyde le thiocarbonate ; le thallium se dissout presque totalement en chlorure thallique ; le soufre est libéré, ainsi que le sulfure de carbone. Avec le chlorure de platine, l'oxydation conduit au sulfate thallique ; mais une partie du métal se dissout en chlorure.

Les liquides organiques neutres ne dissolvent pas ce sel ; nous avons essayé les alcools méthylique, éthylique et amylique, l'éther ordinaire, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, l'éther de pétrole et le pétrole.

Les acides acétique, citrique et tartrique, ces deux derniers en solutions aqueuses concentrées, sont sans action à la température ordinaire. A l'ébullition, ils décomposent le thiocarbonate, mais lentement, sauf pour le premier acide qui agit beaucoup plus rapidement.

Procédé d'identification du thallium.

L'insolubilité dans l'eau du thiocarbonate thalleux nous permettait d'envisager l'emploi de ce corps pour l'identification et le dosage de ce métal.

La formation des thiocarbonates a surtout été étudiée par Berzélius (2). Ce savant a montré que les dérivés alcalins et alcalinoterreux s'obtiennent par action directe du sulfure de carbone sur les sulfures qui sont solubles dans l'eau. Les autres sels du même acide n'ont pas été isolés à l'état défini, sauf ceux du zinc, du cadmium et du plomb. Ces derniers composés ne se préparent pas à partir du sulfure de carbone mais, soit par double décomposition, soit par saturation de l'acide par l'oxyde basique correspondant.

L'existence des sels de nombreux autres métaux obtenus par double décomposition a aussi été signalée par Berzélius ; mais ceux-ci n'ont pas été isolés, et, seule, la production de colorations spéciales dans les solutions préparées permet de croire à cette existence dans le cas du fer, du cobalt, du nickel, de l'uranium, du manganèse. Avec le cuivre, nous avons nous-même observé la formation d'une liqueur brune en présence d'ammoniac par dissolution du sulfure de cuivre dans le sulfure de carbone.

En ce qui concerne le thallium, nous pouvons constater que, bien que ce métal fournisse un sulfure insoluble, il peut, par suite de ses propriétés assez voisines de celles des métaux alcalins,

(2) BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 1826, t. 6, p. 444.

fournir un thiocarbonate stable par action directe du sulfure de carbone sur le sulfure métallique dont la teinte passe du noir au rouge vermillon. Ces deux caractères sont nettement spécifiques et permettent d'identifier le thallium.

Le meilleur mode opératoire nous a paru être le suivant : A 1 ou 2 cm³ de solution à caractériser, l'on ajoute quelques gouttes de sulfure de carbone et un excès d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On verse ensuite quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et en léger excès de façon que la teinte du liquide devienne jaune. On chauffe très doucement jusqu'à commencement d'ébullition du sulfure de carbone.

Si le thallium est à l'état de sel thalleux, l'ammoniaque ne produit pas de précipité, l'on obtient ensuite du sulfure noir puis du thiocarbonate rouge vermillon. Si le métal est à l'état trivalent, l'ammoniaque donnera en plus un précipité noir, la suite des réactions restant la même.

Le précipité rouge obtenu est lourd, facile à isoler par filtration puis lavage à l'eau. Il permet de caractériser le thallium sans ambiguïté.

La couleur des sulfures insolubles obtenus avec tous les autres métaux ne varie pas, en effet, en présence de sulfure de carbone (Cd, Mo, V, Ag, Hg, Pb, Bi, Pt, Pd, Os, Au, Fe, Ni).

Avec le cuivre, l'on observe que le sulfure se dissout dans un excès des réactifs précipitants et donne une liqueur rouge. Avec l'uranium, le précipité est d'emblée jaune rougeâtre, léger, gélatineux mais il faut bien ajouter un excès d'ammoniaque dès le début, ce qui empêche la formation de sulfure noir.

La sensibilité de cette méthode de recherche est un peu plus grande que celle qui est basée sur la formation du sulfure. Les solutions aqueuses faites à la dilution de 1/50000, exprimée en métal. ne fournissent plus de précipitation nettement visible avec le sulfhydrate d'ammoniaque, mais en ajoutant une goutte de sulfure de carbone l'on observe un louche nettement coloré en rouge. La réaction devient douteuse si la dilution est double.

En ce qui concerne le dosage du métal, l'emploi du thiocarbonate ne semble pas présenter de nets avantages sur celui du sulfure. Ce dernier composé a bien l'inconvénient d'être volatil sous l'action de la chaleur et de ne pouvoir être lavé complètement par l'eau sans passer en partie à travers les filtres ; mais les mêmes particularités se retrouvent pour le thiocarbonate. Comme l'a indiqué Rammelsberg (3) on peut effectuer un bon lavage du précipité avec de l'eau contenant une petite quantité de sulfhydrate. Pour éviter la volatilisation du métal pendant la calcination du sulfure, on transforme celui-ci en nitrate, en épuisant le filtre par de l'acide nitrique. On lave à l'eau, puis on évapore la solution doucement au bain de sable dans une capsule tarée après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. Enfin, l'on chauffe très doucement à feu nu, mais assez longtemps pour chasser totalement

(3) Rammelsberg, *Wiedemann's Annalen*, 1882, t. 16, p. 692

l'excès d'acide sulfurique. On obtient finalement, sans aucune perte par volatilisation, du sulfate neutre de thallium fondu.

Le dosage du soufre total, contenu dans le thiocarbonate s'effectue par action du brome en présence de lessive de soude. Pour n'avoir aucune perte du sulfure de carbone très volatil, on ajoutera un mélange préalablement préparé et refroidi des réactifs: puis on laissera la réaction se poursuivre deux heures avant de précipiter l'acide sulfurique en ajoutant de l'acide nitrique, jusqu'à légère acidité, puis du nitrate de baryum. La liqueur, séparée du sulfate de baryum, sert au dosage du thallium.

En résumé, le thiocarbonate thalleux se forme très facilement chaque fois que l'on produit du sulfure de thallium en milieu alcalin, et en présence de sulfure de carbone. Le précipité insoluble obtenu est rouge vermillon et constitue une réaction d'identification du thallium encore nette à une dilution de 1/50000 exprimée en métal. Ce sel est stable à la température ordinaire et en présence des alcalis. Par contre, les acides minéraux et les halogènes l'attaquent avec violence. Il perd du sulfure de carbone avant 100°. Il fournit quelques doubles décompositions avec des sels métalliques en particulier de cadmium, d'argent, de plomb, de cuivre, mais il est surtout sensible aux réactions d'oxydation même très douces (ferricyauure, nitrate ferrique, chlorure d'or). L'eau oxygénée est cependant inactive; par contre, l'anhydride sulfureux à 300° oxyde complètement le soufre à l'état de sulfate thalleux.

N° 27. — La tautomérie anneau-chaîne, et la notion de synionie (3° communication sur la théorie ionique des réactions organiques); par A. KIRRMANN et CH. PRÉVOST.

(9.1.1933.)

Dans nos précédents mémoires (1,2), nous avons présenté la théorie dite de la *Synionie* et défini les *isomères synioniques*. Cette notion était destinée essentiellement à interpréter des phénomènes de tautomérie. Nous la rappellerons brièvement;

La rupture de liaison, nécessaire dans les transformations chimiques, étant supposée *polaire*, il apparaît dans chaque réaction des tronçons de molécules porteurs d'une charge électrique. Nous les avons appelés: *ions*. Une rupture simultanée de plusieurs liaisons fait apparaître des *ions multipolaires*, parmi lesquels les ions tripolaires à charges alternées sont particulièrement fréquents.

Deux isomères, pouvant donner lieu à la formation du même ion multipolaire, auront des réactions communes et seront nommés synioniques. C'est cet *ion commun* qui permet d'interpréter pour certains types de structure, tous les phénomènes de tautomérie, tant les isomérisations que les réactions anormales.

Nous avons distingué la *synionie de première espèce* (type allylique) et celle de *deuxième espèce* (type cyanhydrique). Nous avons également fait prévoir une *synionie de troisième espèce*, comportant une cyclisation. Cette dernière, que nous allons exposer aujour-

d'hui, n'est autre chose qu'une généralisation de la tautomérie anneau-chaîne, étudiée systématiquement par Thorpe et Ingold (3).

Considérons la synionie de première espèce :

$$\begin{array}{c} A_1 \\ \vdots \\ A_2 \\ | \\ A_3\text{-}X \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} A_1^- \\ | \\ A_2^+ \\ | \\ A_3^- \end{array} + \overset{+}{X} \longleftarrow \begin{array}{c} A_1\text{-}X \\ | \\ A_2 \\ \| \\ A_3 \end{array}$$

Seules, les liaisons marquées en pointillé interviennent effectivement dans les réactions et transpositions. Les liaisons en traits pleins ne servent qu'à donner de la rigidité à l'édifice moléculaire. Si nous supposons cette rigidité assurée par l'intermédiaire d'une série d'antres atomes, ces liaisons cessent d'être indispensables. Nous pouvons donc imaginer un type de transpositions analogues, également basé sur un système à trois atomes, où existe une chaîne, capable de se cycliser ou de s'ouvrir. Ces types existent réellement. Ce sont les systèmes anneau-chaîne.

Le noyau cyclique, assurant la rigidité, peut posséder deux formes qui donnent ainsi lieu à deux groupes distincts de tautomérie ou de transformation, suivant que l'anneau se ferme sur deux ou sur trois atomes de système mobile.

A. — *Tautomérie du type terpénique.*

Nous donnerons à ce type le nom de « terpénique » parce qu'il est particulièrement fréquent dans le groupe des terpènes. Il est représenté par le schéma suivant ; dans lequel A_0 représente une chaîne de plusieurs atomes (ou à la limite un seul).

$$A_0\!\!\begin{array}{l} \begin{array}{c} A_1 \\ \vdots \\ A_2 \end{array} \\ A_3\text{-}X \end{array} \longrightarrow A_0\!\!\begin{array}{l} \begin{array}{c} A_1^+ \\ | \\ A_2^- \end{array} \\ A_3^+ \end{array} + \overset{-}{X} \longleftarrow A_0\!\!\begin{array}{l} \begin{array}{c} A_1\text{-}X \\ | \\ A_2 \end{array} \\ A_3 \end{array}$$

C'est ce type qu'ont étudié Thorpe et Ingold (3) dans le cas particulier où l'élément migrateur X est de l'hydrogène.

1° Envisageons d'abord le cas où les trois atomes centraux A_1, A_2, et A_3 sont constitués par du carbone. Nous y trouverons deux sous-groupes suivant le signe du groupe mobile X.

a) X est à tendance négative. Ce cas se présente dans l'exemple de la transformation du géraniol en terpinéol (4).

$$\begin{array}{r} CH^3\diagdown \\ CH^3\!\!\diagup\!C \\ \vdots \\ CH^2.CH^2.CH \\ CH^3.C{=\!=}CH-CH^2.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} CH^3\diagdown \\ CH^3\!\!\diagup\!C.OH \\ | \\ CH^2.CH^2.CH \\ CH^3.C{=\!=}CH-CH^2 \end{array}$$

b) X est à tendance positive. En pratique, X sera alors le plus souvent de l'hydrogène. Ce cas se rencontre assez fréquemment. En

voici deux exemples : le premier représente la tautomérie reliant le camphène et le tricyclène (5) :

```
C(CH3)2———C=CH2          C(CH3)2———C.CH2.H
|        /               |        / |
CH.CH2.CH        et      CH.CH2.CH  |
|        \               |        \ |
CH2———————CH.H           CH2———————CH
```

Le 2° exemple est donné par le passage de la pseudo-ionone à l'ionone.

```
        CH2                                   CH2,H
        ||                                     |
CH2.CH2.C.CH3                          CH2.CH2.C.CH3
|       |                       ->     |       |
CH2.C==CH.CH=CH.CO.CH3                 CH2.C==C.CH=CH.CO.CH3
    |                                          |
    CH3                                        CH3
```

2° Il est facile de retrouver les mêmes isoméries lorsque deux atomes seulement sur trois sont constitués par du carbone. Prenons le cas où A_1 est de l'oxygène, A_2 et A_3 étant du carbone. Ici, X ne peut jamais être négatif parce que l'oxygène auquel il doit se lier n'est susceptible de prendre qu'une charge négative. Nous aurons donc obligatoirement pour X le signe positif, c'est-à-dire, ce sera de l'hydrogène. Voici deux exemples, le premier correspondant à la transformation du citronellal en iso-pulégol (7), l'autre à la desmotropie d'un acide étudié par Thorpe (8) :

```
                 O                                  O.H
                 ||                                 |
CH3.CH.CH2.CH                       CH3.CH.CH2—CH
    |                       ->          |       |
    CH2.CH2.CH.H                        CH2.CH2.CH
             |                                  |
       CH3-C=CH2                          CH3.C=CH2

          O                               O.H
          ||                              |
C2H5\   /C———COOH                 C2H5\   /C———COOH
     >C<                  ⇄            >C<  |
C2H5/   \CHH.COOH                 C2H5/   \CH———COOH
```

3° Dans le cas, où l'oxygène occupe au contraire la position A_3, nous rencontrons un exemple de la série hydrofuranique (9) :

```
          CH2.MgBr                           CH2
          |                                  ||
     /CH2.CH                            /CH2.CH
CH2<      |            ->          CH2<
     \CH2.O                             \CH2.O.MgBr
```

Cette réaction présente un intérêt particulier, puisqu'elle comporte une *ouverture* de cycle, alors que presque toutes les autres transpositions irréversibles consistent en une *fermeture* de chaîne.

C'est dans le même type de transpositions que nous devons classer le changement de structure — se faisant cette fois facilement dans les deux sens — des phtaléines. Dans ce cas, d'une importance pratique capitale, le phénomène simple est compliqué par uue isomérisation quinonique qui se superpose à la tautomérie anneau-chaîne :

O ... C —OH ; —C—O—Na, O $\rightleftarrows$ O.H ... C —OH ; —C—O, O

4° Enfin, tous les deux atomes A_1 et A_3 peuvent être simultanément de l'oxygène.

C'est le cas de l'équilibre réversible entre les formes aldéhydique et oxydique des sucres.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ CH(OH).CH(OH).CH \\ | \\ CH(OH).CH \text{———} O.H \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^2OH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad O.H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH(OH).CH(OH).CH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH(OH).CH \text{———} O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^2OH \end{array}$$

Dans ce cas, et dans quelques autres, une interprétation très facile consisterait à supposer la formation d'un hydrate de cétone, suivie d'une déshydratation entre l'un des oxhydriles ainsi formés et celui porté par le carbone en δ.

Cette interprétation, tout aussi arbitraire dans le fond que la nôtre, bien qu'elle soit beaucoup plus conforme aux idées reçues, a le grand défaut de ne pouvoir se généraliser ni à des migrations de chlore, ni à celles de l'hydrogène lié au carbone. Elle a d'ailleurs été également combattue par Thorpe et Ingold qui lui ont opposé différents arguments expérimentaux (3).

B. — *Tautomérie du type succinique.*

Ce type est analogue au précédent, à cela près que le groupe d'atomes A_0 relie les atomes A_1 et A_3. Il correspond au schéma suivant :

$$A_0 \begin{cases} A_1 \\ \| \\ A_2 \\ \\ A_3.X \end{cases} \rightarrow A_0 \begin{cases} A_1^+ \\ | \\ A_2^- \\ \\ A_3^+ \end{cases} + X \leftarrow A_0 \begin{cases} A_1.X \\ | \\ A_2 \\ | \\ A_3 \end{cases}$$

Ce type se rencontre particulièrement dans le chlorure de succinyle et dans le chlorure de phtalyle. Il ne semble avoir été jamais soumis à un essai de classification et n'a jamais été rapproché du type précédent, malgré sa ressemblance manifeste. Là encore, nous pouvons envisager plusieurs cas.

1° Les atomes centraux A_1, A_2 et A_3 sont tous les trois du carbone.

Ce cas ne semble pas avoir été observé. Il correspondrait à la cyclisation directe d'un carbure éthylénique ou à la réaction inverse.

2° Cas où A_1 n'est pas du carbone.

Les atomes A_1 et A_3 devant être au moins trivalents, ne peuvent jamais être de l'oxygène. On pourrait envisager de l'azote. Nous n'avons rencontré aucun exemple.

3° A_1 et A_3 étant du carbone, A_2 est de l'oxygène. Tous les exemples connus du type succinique entrent dans ce groupe.

Le substituant mobile X, doit être obligatoirement négatif. En effet, A_2 étant de l'oxygène ne peut prendre qu'une charge négative, ce qui impose une charge positive dans l'activation de A_1 et de A_3. X sera donc, en pratique, un halogène ou un oxhydrile.

Parmi les nombreux exemples, nous citerons les suivants :

a) *Les acides γ-cétoniques.*. — Ces acides réagissent quelquefois en donnant des dérivés de forme lactonique. Nous donnerons comme exemple l'acide lévulique (10) et l'acide anthraquinone γ-carbonique (11) :

CH^3—C(=O)—CH^2—CH^2—C(=O)—OH + CH^3COCl → (cycle) CH^3—C(Cl)—CH^2—CH^2—C(=O)—O—

O= (anthraquinone) C(=O) ... C.Cl(=O) —RH→ O= ... C.R—O—C(=O)

b) *Les dérivés de di-acides.* — Le chlorure de succinyle se comporte comme s'il existait sous deux formes tautomères, donnant tantôt les réactions de l'une et tantôt de l'autre. On n'a pourtant pas réussi à isoler deux composés différents :

```
          Cl                        Cl
          |                         |
 CH²——C                    CH²——C——Cl
  |       ||                 |      |
  |       O        et        |      O
  |                          |      |
 CH²——C——Cl                CH²——C
          ||                        ||
          O                         O
```

Le cas du chlorure de phtalyle est parfaitement analogue. Mais ici, on a effectivement réussi à isoler deux formes isomères : La forme symétrique est transformée, par le chlorure d'aluminium en forme dissymétrique, laquelle revient très facilement à la précédente (Ott, 12).

c) *Les dérivés phtaloniques.* — Un cas exactement semblable a été étudié en détail par Cornilliot (13). C'est la tautomérie de l'acide phtalonique :

```
           COOH                         COOH
         C/                          C/—OH
   / \  / ||                   / \  / |
  |   |   O         et        |   |   O
   \ /  \                      \ /  \ |
          C—OH                        C
          ||                          ||
          O                           O
```

Dans ce dernier cas, la tautomérie se présente sous de multiples aspects. Le chlorure d'acide est capable de réagir suivant deux directions et semble présenter la desmotropie. L'acide lui-même semble ne pas avoir la même structure suivant qu'il est ionisé ou non. Dans le cas des éthers diméthyliques on a effectivement isolé deux formes dont l'une se transforme dans l'autre d'une façon irréversible. Dans tout le groupe on a rencontré de nombreuses réactions anormales.

C. — *Changements de cycles.*

Il existe enfin un dernier type de transpositions que nous pouvons rattacher aux précédents, et dans lequel un ion tripolaire peut intervenir, dérivant à la fois de deux systèmes cycliques différents.

Citons-en un exemple récent et particulièrement net : L'epoxyl-1.2-pentanol-5 se transforme d'une façon irréversible en alcool tétrahydro furylique (14).

```
                                      CH²OH.CH   CH²
CH²—CH.CH².CH².CH²OH                       |      |
  \  /                      ->             CH²   CH²
   O                                         \   /
                                               O
```

Nous avons montré antérieurement que l'activation la plus fréquente des alcools correspondait à leur « ionisation acide » donnant des ions $\overset{+}{H}$. C'est elle qui préside à l'action d'un alcool sur un

oxyde d'éthylène. Lorsque les deux fonctions sont réunies dans une même molécule, nous devons obtenir l'ion tripolaire suivant :

$$\bar{O}.CH^2.\overset{+}{C}H.CH^2.CH^3.CH^2.\bar{O}$$

qui conduit d'une façon naturelle à une cyclisation furanique.

Conclusion.

L'hypothèse ionique nous a ainsi donné une excellente méthode de classification d'un grand nombre d'isomérisations, réversibles ou non, et de réactions anormales. Elle englobe le groupe particulièrement mobile des terpènes pour lequel G. Dupont a déjà développé des considérations voisines (15).

Mais cette possibilité de coordonner les faits expérimentaux n'est pas son seul mérite. Elle rend plausible la facilité quelquefois étonnante avec laquelle se font les fermetures de chaînes. L'hypothèse ionique paraît particulièrement utile pour expliquer l'obtention d'un anneau stable, ce qui est le cas le plus fréquent, au moins dans le type terpénique.

Considérons, par exemple, la molécule du géraniol : le groupe oxhydryle s'active avec une facilité remarquable, puisque c'est un alcool allylique. La double liaison à l'autre bout de la chaîne s'ionisera moins facilement, mais sera peut-être influencée par le système allylique. Si l'activation a lieu, elle n'est possible que dans un seul sens. En effet, les groupes méthyle, à tendance négative, imposent un signe positif au carbone qui les porte. Ainsi, l'ionisation de cette double liaison se fait précisément dans le sens qui est exigé pour la réaction.

Ce n'est pas tout. La molécule de géraniol permet à sa chaîne carbonique, d'après les idées stéréochimiques habituelles, de prendre n'importe quelle forme en zigzag. Mais, dès que l'ionisation se sera produite, l'attraction électrostatique obligera le pôle positif terminal à s'approcher du pôle négatif de la double liaison de l'autre extrémité de la chaîne et maintiendra ces deux pôles dans leurs zones d'action réciproques. La fermeture de la chaîne sera ainsi directement préparée.

Ce dernier raisonnement, d'ordre stérique, s'appliquera, avec la même efficacité, au cas des sucres, à celui du chlorure de succinyle et à l'alcool tétrahydrofurylique.

Bibliographie

(1) Prévost et Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 194.
(2) Prévost et Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), p. 1309.
(3) Thorpe et Ingold, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. 33, p. 1342.
(4) Stephan, *J. prakt. Chem.*, 1899 (2), t. 60, p. 247.
(5) Meerwein et van Emster, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1828.
(6) Schultz et Göttelmann, *Ch. Zentr.*, 1915, t. 11, p. 1225.
(7) Wegscheider et Spath, *Monatsh. Chem.*, 1909, t. 30, p. 848.
(8) Deshapande et Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 1430.

(9) R. PAUL, *C. R.*, 1932, t. **195**, p. 1291.
(10) BREDT, *Ann. Chem.*, 1890, t. **256**, p. 334.
(11) SCHOLL, MEYER et WINKLER, *Ann. Chem.*, 1932, t. **494**, p. 201.
(12) OTT, *Ann. Chem.*, 1912, t. **392**, p. 245.
(13) CORNILLOT, *Ann. de Chimie*, 1927 (10), t. **7**, p. 275; t. **8**, p. 120.
(14) R. PAUL, thèse, Paris, 1932, *Ann. de Chimie*.
(15) DUPONT, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), t. **49**, p. 478 et *Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 1931.

N° 28. — Action du phosphore blanc sur les sels cuivriques et du cuivre sur le phosphore blanc en présence d'eau; par H. PÉLABON.

(12.1.1933.)

L'étude de l'action du phosphore blanc sur les solutions cuivriques nous a permis de préciser la nature des composés qui se produisent. Nous avons montré que le phosphore blanc est un réactif très sensible des ions cuivriques. En utilisant ce réactif nous avons montré qu'en présence de l'air, du cuivre plongé dans l'eau pure s'y dissout sensiblement.

Quand on plonge du phosphore blanc dans une solution cuivrique, il est attaqué.

On observe d'abord la production d'un corps noir qui recouvre bientôt toute la surface du métalloïde, ensuite, si la solution est suffisamment concentrée, du cuivre métallique se dépose, en même temps que le liquide se décolore.

Le composé noir apparaît toujours au début, quel que soit l'anion du sel cuivrique.

Il est difficile d'étudier méthodiquement le phénomène à cause des nombreux facteurs qui interviennent: température, concentration du liquide cuivrique, masse de celui-ci, étendue de la surface du morceau de phosphore, etc. Considérant uniquement le cas du sulfate de cuivre employé, dans des conditions bien spécifiées, nous avons déterminé la composition de la solution après attaque du phosphore et essayé de fixer la constitution du composé noir. Le rôle joué par le cuivre plongé dans la solution a été aussi examiné. Nous avons alors été amenés à considérer le cas où le phosphore et le cuivre sont simplement plongés dans l'eau pure ou dans des solutions aqueuses d'acides.

Action du phosphore blanc sur les solutions de sulfate de cuivre.

Dans des tubes de dimensions identiques, renfermant 75 cm³ d'une solution de sulfate de cuivre à 0,109 mol. par litre, on a plongé des baguettes de phosphore blanc de 16 cm. de longueur et 0,36 cm. de diamètre, on a trouvé :

	Après 2 heures :	
0,00195 mol. PO^4H^3	0,00045 mol. PO^3H^3	0,0987 ion Cu^{++}
	Après 5 heures :	
0,00780 —	0,00350 mol. PO^3H^3	0,0887 —

Après 13 heures :

0,02300 mol. PO^4H^3	0,00450 mol. PO^3H^3	0,0364 ion Cu^{++}

Après 3 jours :

0,.3900 —	0,00790 mol. PO^3H^3	0 —

Il se produit sensiblement 5 mol. d'acide phosphorique pendant qu'il s'en forme 1 d'acide phosphoreux.

Avec une solution de sulfate à 0,3 mol. par litre on dose dans la liqueur à la fin de l'action :

0,090 mol. PO^4H^3 et 0,0257 mol. PO^3H^3

Avec une solution à 0,6 mol. :

0,091 mol. PO^4H^3 et 0,0390 mol. PO^3H^3

Tout l'acide sulfurique se retrouve dans la solution. Ou ne trouve pas trace d'acide sulfureux qui pourrait résulter de la réduction partielle de SO^4H^2 par le phosphore, mais il est vrai que les tubes sont ouverts.

Quelle est la nature du composé noir qui apparaît dès le début dans tous les cas?

Il n'est pas aisé de répondre à cette question, car le corps dont il s'agit, forcément hétérogène, forme une mince pellicule difficile à séparer du phosphore.

Ayant constaté que le phosphore blanc en solution soit dans le sulfure de carbone, soit dans le benzène réagit immédiatement sur les solutions cuivriques en formant une pellicule noire à la surface de séparation des deux liquides non miscibles, nous avons réussi à préparer des masses notables du composé par agitation. Chaque gouttelette sphérique de solution benzénique en suspension dans la solution aqueuse de sulfate de cuivre forme une petite sphère creuse noire. Après lavage et dessiccation on obtient une poudre que l'on peut analyser.

La composition de cette poudre est à peu près celle d'un phosphore cuivreux dans lequel l'atome de phosphore serait pentavalent PCu^5.

Nous avons trouvé avec une solution benzénique saturée et une solution cuivrique à 0,24 moi. de SO^4Cu les compositions suivantes pour le corps noir :

$$Cu^9.P^{1,7} \quad \text{et} \quad Cu^9.{}^{1,62}P$$

Il y a donc toujours du cuivre en excès, il doit être à l'état libre.

Remarque. — Le composé résultant de l'action des solutions de phosphore n'est pas forcément le même que celui qui résulte de l'action du corps solide, du reste la solution aqueuse ne tend pas vers la même limite. Dans le cas du phosphore en solution on arrive à 3 mol. de PO^4H^3 pour 1 mol. de PO^3H^3.

Rôle de la concentration. — Quelle que soit la concentration de la solution de sulfate cuivrique, pourvu qu'elle dépasse une certaine limite, les faits signalés sont observables. Pour les fortes

concentrations, après le dépôt noir, la production de cuivre métal se poursuit jusqu'à décoloration complète du liquide. Le métal est évidemment cristallisé, mais les cristaux sont petits, leur apparition étant trop rapide.

Si l'on cherche à préparer de gros cristaux en utilisant des liqueurs étendues on n'a plus de cristaux, le phosphore s'entoure d'un brouillard brun. La production de ce brouillard qui s'observe encore pour les solutions à 10^{-6} mol. par litre constitue une réaction très sensible des sels cuivriques. Nous en verrons plus loin une application.

Une solution étendue peut cependant donner de volumineux cristaux, il suffit de la nourrir en y plongeant une barre de cuivre. Le métal quitte celle-ci et va se fixer d'une manière continue sur le phosphore. Il suffit pour s'en rendre compte, de peser de temps en temps la barre de cuivre, on constate alors qu'elle perd environ 1 milligramme par jour.

Pour obtenir de beaux cristaux il est préférable de remplacer la solution cuivrique par de l'eau tenant en solution une faible quantité d'un acide quelconque. Cette solution est placée dans un long tube au fond duquel est un fragment de phosphore blanc, à la partie supérieure une tige de cuivre tarée plonge partiellement dans le liquide. On a soin d'entourer le tube de papier noir. Il se forme toujours un dépôt noir au début mais il adhère fortement au phosphore.

Après quelques mois, si l'acide est suffisamment étendu, on constate la présence de beaux cristaux rose saumon en lames minces, qui occupent un volume énorme. Dans un cas, le barreau de cuivre ayant perdu 0,3 g. soit 0,033 cm^3 la mousse des cristaux occupait 6 cm^3 soit un volume 20 fois plus grand.

La concentration de l'acide joue un rôle très important, en plaçant dans le tube considéré précédemment de l'acide sulfurique concentré 66° B. le phosphore reste inattaqué, il en est de même si l'on emploie le même acide étendu de deux fois ou de quatre fois son volume d'eau. Dans ce dernier cas le dépôt noir apparaît après 13 jours, dans l'avant-dernier après 17 jours. Au contraire dans le cas des acides plus étendus que l'acide à 8 volumes d'eau le dépôt s'observe après 12 heures. Le cuivre métal qui apparaît ensuite ne paraît pas bien cristallisé.

Cas où le liquide est de l'eau pure. En substituant de l'eau pure au liquide cuivrique ou au liquide acide on observe toujours dans des conditions identiques, les mêmes phénomènes, le temps nécessaire pour l'apparition des cristaux est toutefois plus long.

En fixant dans le phosphore un fil d'or ou de platine, on voit souvent les lamelles de cuivre se déposer sur celui-ci formant un magnifique arbre semblable, sauf la teinte, aux arbres de Saturne et de Diane.

Tous ces résultats sont d'accord avec le fait déjà constaté que du cuivre plongé dans l'eau distillée s'y dissout faiblement.

Pilod et Codvelle (1) l'ont montré récemment en utilisant le pou-

(1) Pilod et Codvelle, *C. R.*, 1932 t. 194, p. 497.

voir germicide du liquide cuivré. Les auteurs ont observé que la présence de l'oxygène est indispensable.

C'est aussi à cette conclusion que nous arrivons.

En introduisant dans des tubes contenant du cuivre et du phosphore comme il a été dit plus haut, de l'eau privée des gaz dissous par ébullition, puis scellant ce tube, on a pu constater qu'après 6 mois le phosphore était intact.

Il est probable que l'oxygène forme le composé $Cu(OH)^2$, base extrêmement faible qui se dissout très peu en se dissociant :

$$Cu(OH)^2 = Cu^{++} + 2(OH)$$

les ions cuivre réagiraient alors sur le phosphore.

Le fait suivant que nous avons aussi observé est bien d'accord avec cette hypothèse :

De l'eau bouillie est mise en contact avec de l'oxyde cuivrique noir (provenant de la calcination au rouge de l'azotate cuivrique), après décantation on plonge dans le liquide un fragment de phosphore blanc, enfin on recouvre le liquide d'huile de vaseline pour éviter le contact de l'air. Après 24 heures on trouve le phosphore entouré d'un brouillard brun très net.

Nous avons également essayé de remplacer les solutions cuivriques, les solutions acides ou l'eau distillée par des solutions salines plus ou moins concentrées ou encore par des solutions aqueuses de composés organiques. Dans tous les cas le transport du métal vers le phosphore se fait d'autant moins vite que les solutions sont plus concentrées. Il va sans dire que la présence de l'air est nécessaire.

Il est inutile d'essayer les solutions alcalines qui, même très étendues, réagissent sur le phosphore blanc avec dégagement de gaz ; celui-ci se produit d'autant plus vite que la concentration est plus forte mais quelle que soit celle ci la composition est la même, il renferme toujours 3/4 d'hydrogène pur pour 1/4 d'un mélange de PH^3 et de P^2H^4.

Les autres sels cuivriques, azotate, acétate, etc., se comportent comme le sulfate. Au début on observe toujours la production d'un composé noir sur lequel le métal apparaît ensuite. Dans le cas particulier de l'azotate, l'ion AzO^{3-} ne se retrouve pas totalement dans le liquide, il est réduit et un gaz se dégage, c'est en majeure partie du protoxyde d'azote.

Autres sels. — Les sels d'argent : sulfate, azotate, etc., sont attaqués de la même manière par le phosphore, c'est-à-dire qu'il apparaît d'abord un composé noir sur lequel l'argent métallique se dépose ensuite.

Dans ce cas on constate que c'est bien l'ion Ag^+ qui agit, en effet toutes les solutions que l'on peut considérer comme renfermant des complexes n'agissent pas. Par exemple la solution de AgCl dans HCl concentré ou dans le cyanure de potassium.

Les solutions concentrées de nitrate d'argent traitées par une masse faible de phosphore commencent par se troubler pendant que le phosphore se recouvre d'un composé noir, à la longue il se

forme un dépôt gris d'argent métallique très spongieux. Si l'on place dans le tube qui contient la liqueur une longue baguette de phosphore la précipitation du métal est plus rapide et l'argent apparaît sous forme d'un magnifique dépôt blanc.

Dans ces actions, l'ion AzO^{3-} est réduit et l'on aperçoit des vapeurs rutilantes à l'entrée du tube, la réduction donne, en effet, du bioxyde d'azote. Si l'on fait agir le phosphore blanc sur un mélange de sel cuivrique et de sel argentique c'est d'abord l'argent qui est libéré le cuivre se dépose ensuite.

Parmi les autres sels, ceux de zinc sont attaqués à la longue et le phosphore blanc se recouvre d'un enduit noir. Les composés d'or et de platine sont aussi attaqués par le phosphore.

N° 29. — Sur l'acide α-phényl-γ-oxybutyrique et ses dérivés; MM. P. CARRÉ et D. LIBERMANN.

(14.1.1933.)

Parmi les trois acides α-, β-, et γ-phényl-γ-oxybutyriques possibles, un seul l'acide γ-phényl-γ-oxybutyrique C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2-CO^2H, est connu jusqu'à présent (1).

Nous avons préparé l'acide α-phényl-γ-oxybutyrique CH^2OH-CH^2-$CH(C^6H^5)$-CO^2H, et quelques-uns de ses dérivés, à partir du cyanure de benzyle, par les réactions suivantes :

Le dérivé sodé du cyanure de benzyle est condensé avec la monochlorhydrine du glycol, ce qui donne le nitrile α-phényl-γ-oxybutyrique, qu'il suffit d'hydrolyser pour obtenir l'acide α-phényl-γ-oxybutyrique. Cet acide n'a pu être transformé, ni en phényluréthane, ni en dérivé benzoylé, ni éthérifié par les méthodes habituelles en raison de la facilité avec laquelle il se déshydrate en lactone correspondante. Sa lactonisation se produit cependant avec un peu moins de facilité que celle de l'acide γ-phényl-γ-oxybutyrique.

1° *Préparation du nitrile-α-phényl-γ-oxybutyrique* : $C^{10}H^{11}ON$, $CH^2OH.CH^2.CH(C^6H^5)$-CN. — 67,5 g. d'amidure de sodium sont mis en suspension dans 400 cm³ d'éther anhydre. On ajoute peu à peu et en agitant, un mélange de 179 g. de cyanure de benzyle et de 270 cm³ d'éther anhydre. Quand l'addition du cyanure de benzyle est terminée on fait bouillir 1/4 d'heure afin de chasser l'ammoniac. On refroidit et on ajoute goutte à goutte un mélange de 123 g. de monochlorhydrine du glycol et de 200 cm³ d'éther anhydre; la réaction est assez vive, quand elle est terminée on ajoute, avec précaution, 500 cm³ d'eau, on décante la solution éthérée, on lave à l'eau, et on sèche cette solution sur le sulfate de soude anhydre; on distille l'éther et on rectifie dans le vide. On recueille d'abord une petite quantité de monochlorhydrine, puis 80 à 90 g. de cyanure de benzyle régénéré, ensuite 100 à 110 g.

(1) Harry W. Jaynes, *Ann Chem.*, 1882, t. 216, p. 97. — Pechmann, *D. ch. G.*, 1882, t. 11, p. 889.

d'une fraction qui, après une nouvelle rectification fournit 85 g. du nitrile pur attendu, et enfin 20 à 30 g. d'une fraction distillant entre 210 et 225° sous 19 mm. ; cette dernière fraction résulte peut-être de la condensation de la chlorhydrine avec le dérivé disodé du cyanure de benzyle ou avec le dérivé sodé du nitrile phényloxybutyrique, nous n'avons pas réussi à l'identifier.

Le rendement en nitrile phényloxybutyrique est seulement de 40 à 45 0/0 du rendement théorique ; on retrouve près de 50 0/0 du cyanure de benzyle ; ce fait est dû sans doute à ce qu'une partie du dérivé sodé est décomposée par le groupement alcool de la monochlorhydrine avec régénération du cyanure de benzyle.

Le *nitrile α-phényl-γ-oxybutyrique* $CH^2OH.CH^2.CH(C^6H^5).CN$, est un liquide incolore, d'odeur légèrement aromatique, distillant à 188-190° sous 19 millimètres.

Il forme avec l'isocyanate de phényle une *phényluréthane* $C^6H^5.NH.CO.O.CH^2.CH^2.CH(C^6H^5).CN$. qui se présente, après cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en cristaux blancs fusibles à 89°.

Analyse. — Subst., 0,174 g.; CO^2, 0,4635 g.; H^2O, 0,094 g.; soit C 0/0, 72,64; H 0/0, 6. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2N^2$: C 0/0, 72,85; H 0/0, 5,72.

2° *Hydrolyse du nitrile α-phényl-γ-oxybutyrique.* — L'hydrolyse du nitrile α-phényi-γ-oxybutyrique en acide correspondant donne de mauvais rendements lorsqu'elle est effectuée par la soude. Il est préférable de réaliser cette hydrolyse pur une solution à 20 0/0 de baryte hydratée ; l'hydrolyse est totale après 15 minutes d'ébullition. Lorsqu'on précipite la solution du sel de baryum formé par l'acide chlorhydrique on obtient une huile incristallisable d'acide impur ; par distillation dans le vide, cet acide impur se déshydrate et fournit la lactone α-phényl-γ-oxybutyrique au moyen de laquelle l'acide pur est obtenu de la façon suivante : 15 g. de lactone sont dissous dans 100 cm³ de lessive de soude à 8 0/0 environ; on refroidit vers 10° et on précipite par l'acide chlorhydrique dilué ; il faut avoir soin d'éviter l'échauffement de la solution, sans quoi on régénère un peu de lactone qui empêche la cristallisation de l'acide. L'acide précipité est séché à froid dans le vide, puis soumis à la cristallisation dans le benzène.

L'*acide α-phényl-γ-oxybutyrique* $CH^2OH-CH^2.CH(C^6H^5)-CO^2H$, forme de belles paillettes blanches, fusibles à 99-100°, stables à la température ordinaire. Il est légèrement soluble dans l'eau froide et notablement soluble dans l'eau chaude; si l'on chauffe la solution aqueuse vers 50-60°, celle-ci se trouble peu à peu par suite de la production de lactone moins soluble que l'acide.

Analyse. — Subst., 0,152 g.; CO^2, 0,3725 g.; H^2O, 0,094 g.; soit, C 0/0, 66,84 ; H 0/0, 6,86. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: C 0/0, 66,66; H 0/0, 6,66.

La *lactone α-phényl-γ-oxybutyrique* $CH^2-CH^2-CH(C^6H^5)-CO$ (cycle fermé par O entre CH^2 et CO), est un liquide distillant à 203-205° sous 30 mm., très légèrement soluble dans l'eau, facilement soluble dans les solvants organiques usuels. Elle ne se dissout pas dans les solutions aqueuses de carbonate de

soude ; elle se dissout, lentement à froid, rapidement à chaud, dans les solutions aqueuses de soude caustique.

Analyse. — Subst., 0,215 g.; CO^2, 0,585: H^2O, 0,121; soit C 0/0, 74,2 H 0/0, 6,25. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$: C 0/0, 74,07; H 0/0, 6,17.

Nous avons essayé de transformer cette lactone en α-phényl-γ-oxybutyrate d'éthyle, en la traitant successivement par le chlorure de thionyle et par l'alcool absolu, ainsi que Barbier et Locquin (2) ont fait pour un certain nombre de lactones γ.

20 g. de lactone sont dissous dans 40 g. de benzène et additionnés de 16 g. de chlorure de thionyle. On chauffe 2 heures à l'ébullition, puis on distille dans le vide, le benzène et l'excès de chlorure de thionyle. Le résidu est repris par l'alcool absolu froid; après 15 minutes, on ajoute de l'eau et on extrait par l'éther. Après distillation de l'éther, on obtient, par rectification dans le vide, une fraction distillant entre 160 et 170° sous 25 mm.; cette fraction contient très probablement l'α-phényl-γ-oxybutyrate d'éthyle, car elle réagit avec échauffement sur l'isocyanate de phényle, mais nous n'avons pu obtenir de phényluréthane cristallisée; elle n'a pu être complètement purifiée; elle contient toujours un peu de chlore (1 à 2 0/0 après une première rectification), sans doute par suite de la présence d'une petite quantité d'α-phényl-γ-chlorobutyrate d'éthyle $CH^2Cl-CH^2-CH(C^6H^5)-CO^2C^2H^5$.

Si, après l'addition d'alcool absolu au produit de la réaction du chlorure de thionyle sur la lactone, on fait bouillir quelques minutes on constate qu'il se dégage du gaz sulfureux. On obtient, comme précédemment, une fraction qui distille vers 160° sous 25 mm., et qui présente les mêmes caractères.

Ainsi qu'il a été admis par Barbier et Locquin la réaction du chlorure de thionyle sur les lactones γ donne très probablement le chlorosulfite du chlorure de l'acide γ-oxy, soit ici le composé $ClSO-O-CH^2-CH^2-CH(C^6H^5)-COCl$. Celui-ci réagit ensuite avec l'alcool pour donner l'α-phényl-γ-oxybutyrate d'éthyle; mais, comme l'indique la production de gaz sulfureux, il fournit sans doute en même temps de l'α-phényl-γ-chlorobutyrate d'éthyle.

N° 30. — Le microdosage du lactose par la méthode de Hagedorn et Jensen ;

par Cl. FROMAGEOT et M. MOULIN.

(17.1.1933).

Ayant eu à faire le dosage de lactose, sur de petites quantités de liquide, nous nous sommes adressés à la microméthode bien connue que Hagedorn et Jensen ont indiquée pour le dosage du glucose dans le sang. Nous avons dû alors dresser des tableaux de correspondance entre le ferricyanure réduit et les quantités de lactose présentes dans la prise d'essai.

(2) Barbier et Locquin, ce *Bull.*, 1913, t. 13, p. 223.

Comme nous n'avons trouvé dans la littérature aucune espèce de donnée précise sur ce point, nous croyons utile de publier le tableau ainsi construit pour le lactose.

Nous avons utilisé du lactose chimiquement pur et séché sous vide à la température de 56° jusqu'à poids constant. Nous avons construit une courbe basée sur les résultats obtenus avec 25 concentrations différentes, chacun des points de la courbe représentant plusieurs dosages qui tous se sont montrés concordant à moins de 1 0/0 près. A partir de cette courbe et par interpolation, nous avons dressé le tableau ci-dessous.

On remarquera que le volume de ferricyanure $n/200$ réduit est proportionnel à la masse de sucre présente lorsque celle-ci ne dépasse pas 0,400 mg. pour le lactose ; l'on a d'ailleurs le même phénomène lorsque la masse de sucre ne dépasse pas 0,250 mg. pour le glucose ; au delà de ces nombres, pour le lactose comme pour le glucose, la proportion de ferricyanure réduit est plus faible. D'autre part, il apparaît que le pouvoir réducteur du lactose n'est pas les 75 0/0 de celui du glucose comme l'avaient supposé Holmes et Holmes (1) : jusqu'à 0,250 mg. de prise d'essai il est égal à 68 0/0 ; au delà de 0,250 mg. il croît jusqu'à 70 0/0 de celui du glucose.

TABLEAU de CORRESPONDANCE

entre les cm³ de $Fe(CN)^6K^3$ $n/200$ *réduit* et les mg. de lactose.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
cm³	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.
0,0	0,000	0,002	0,005	0,008	0,010	0,013	0,016	0,018	0,021	0,023
0,1	0,026	0,029	0,031	0,034	0,037	0,039	0,042	0,044	0,047	0,050
0,2	0,052	0,055	0,057	0,060	0,063	0,065	0,068	0,070	0,073	0,076
0,3	0,078	0,081	0,084	0,086	0,089	0,092	0,094	0,097	0,100	0,102
0,4	0,105	0,107	0,110	0,112	0,115	0,118	0,120	0,123	0,125	0,128
0,5	0,131	0,134	0,136	0,139	0,142	0,144	0,147	0,149	0,152	0,155
0,6	0,157	0,160	0,163	0,165	0,168	0,170	0,173	0,176	0,179	0,181
0,7	0,184	0,186	0,189	0,191	0,194	0,197	0,200	0,202	0,205	0,207
0,8	0,210	0,212	0,215	0,218	0,220	0,223	0,226	0,229	0,231	0,234
0,9	0,236	0,239	0,242	0,245	0,247	0,250	0,252	0,255	0,258	0,260
1,0	0,263	0,265	0,268	0,271	0,274	0,276	0,279	0,282	0,284	0,287
1,1	0,290	0,292	0,295	0,297	0,300	0,303	0,305	0,308	0,311	0,314
1,2	0,316	0,319	0,321	0,324	0,327	0,329	0,332	0,335	0,337	0,340
1,3	0,343	0,346	0,348	0,351	0,354	0,356	0,359	0,362	0,365	0,367
1,4	0,369	0,372	0,375	0,377	0,380	0,383	0,385	0,388	0,391	0,393
1,5	0,396	0,398	0,401	0,404	0,406	0,409	0,412	0,415	0,418	0,420
1,6	0,423	0,426	0,429	0,432	0,435	0,438	0,441	0,444	0,447	0,450
1,7	0,453	0,456	0,459	0,462	0,465	0,468	0,471	0,474	0,477	0,480
1,8	0,483	0,486	0,489	0,492	0,495	0,498	0,500	0,503	0,506	0,509

(Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

(1) HOLMES et HOLMES, *Biochem., J.*, 1925, t. 19, p. 492.

N° 31. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes (IX). Action de H^2O^2 sur la narcotiméthine et l'hydrastiméthine. Structure stérique de l'hydrastine et de la narcotine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(26.1.1933.)

L'hydrastine et la narcotine (1-méthoxyhydrastine) présentent dans leur comportement chimique des divergences que leurs formules développées semblent insuffisantes à expliquer.

Ainsi la narcotiméthine traité par H^2O^2 se transforme en narcéine, tandis que l'hydrastiméthine donne un N-oxyde d'hydrastéiméthine, qui perd les éléments d'une molécule d'eau par action des acides forts.

Le N-oxyde d'hydrastéiméthine et ses dérivés ont été étudiés. C'est le premier aminoxyde connu possédant une fonction carbonyle libre.

Une isomérie stéréochimique dans la structure des noyaux des deux alcaloïdes et de leurs dérivés, stéréoisomérie du même ordre que celle qu'on signale entre les gnoscopines α et β, semble seule pouvoir rendre compte de ces différences de réactivité, les divergences disparaissant dans les dérivés hydrés des deux bases méthines.

L'étude des N-oxyde d'hydrastine et de narcotine nous avait déjà révélé (1) quelques différences de comportement entre ces deux alcaloïdes, que la seule divergence admise dans la formule de ces deux bases ne paraissait pas suffisante à expliquer. Il est assez difficile, en effet, de rendre compte du fait que l'aminoxyde d'hydrastine se transpose en N-oxynorhydrastiméthine, tandis que le N-oxyde de narcotine est directement transformé en anhydro N-oxynornarcéine, en invoquant seulement l'existence d'un groupement méthoxyle dans le noyau benzénique de l'isoquinoléine de la narcotine. Ces divergences de réactivité se retrouvent encore plus accentuées dans les bases méthines dérivées des deux alcaloïdes.

Alors que la narcotiméthine (I), traitée en solution acétonique par H^2O^2 se transforme immédiatement, même à froid, en narcéine (II), sans qu'on puisse saisir d'aminoxyde intermédiaire,

$N<^{CH^3}_{CH^3}$ — $N<^{CH^3}_{CH^3}$

OCH^3 CH — $\xrightarrow{H^2O^2}$ — OCH^3 CH^2

(I) C O—CO — (II) CO COOH

Narcotiméthine. — Narcéine.

(1) *Bull. Soc. chim.* 1930 (4), t. 47, p. 375 et 1931, t. 49, p. 533.

(III) — $\xrightarrow{H^2O^2}$ — (IV)

Hydrastiméthine. N-oxyde d'hydrastéiméthine.

l'hydrastimétbine (III) donne naissance dans les mêmes conditions, à un nouveau composé, le N-oxyde d'hydrastéiuréthine (2). (IV) qui possède les propriétés d'un aminoxyde de la base déiactouisée.

Cette réaction assez inattendue soulève d'ailleurs un nouveau problème : l'existence d'un N-oxyde d'une base possédant, dans sa molécule, un carboxyle libre. Nous avions signalé, dès nos premiers travaux sur les aminoxydes des alcaloïdes, que la formation d'un N-oxyde était entièrement entravée par la présence d'un carboxyle libre, et qu'il en était de même pour les esters des aminoacides, dans lesquels le groupe COOH est directement attaché au noyau basique $R\begin{cases}N \\ COOR'\end{cases}$ (ecgoniue, cocaïne, arécoline, etc...), tandis que si l'alcaloïde est un aminoalcool estérifié $R\begin{cases}N \\ O\text{-}COR'\end{cases}$, comme les tropéines ou les scopéines, l'action de H^2O^2 conduit simultanément à une saponification partielle de l'éther-sel et à la formation d'un aminoxyde.

Avec l'hydrastiméthine nous rencontrons la première exception à cette règle, que nous avions considérée comme générale : chose bizarre, ce n'est pas l'oxyde d'hydrastiméthine, mais celui de l'hydrastéine correspondante, que nous voyons se former. Cependant la méthylhydrastéine ne donne pas directement d'aminoxyde lorsqu'on la traite par H^2O^2!

Et, phénomène plus curieux encore, l'hydrohydrastiméthine (V), que nous avons préparée par réduction alcaline de l'hydrastiméthine, ne donne pas d'aminoxyde avec H^2O^2, bien que plus basique que le produit non hydré, mais conduit par délactonisation à l'hydrohydrastéiméthine (VI). C'est d'ailleurs ce qui se passe également pour l'hydronarcotiméthine (3).

(2) Nous préférons le terme d'hydrastéiméthine à celui de méthylhydrastéine pour les mêmes raisons qui nous ont fait dénommer l'ancienne méthylhydrastine hydrastiméthine.

(3) A ce propos nous devons rectifier ici une erreur qui s'était glissée dans notre dernière note, au sujet de l'action de H^2O^2 sur l'hydronarcotiméthine (*Bull. Soc. chim.*, 1931 [4], t. 49, p. 542-547). Le produit final de cette réaction n'est pas un aminoxyde, comme nous l'avions publié, mais simplement l'hydronarcéine, formée par délactonisation de l'hydronarcotiméthine.

Ainsi donc les deux bases méthines hydrées se comportent comme la narcotiméthine elle-même et se délactonisent intégralement sans fournir d'aminoxyde, au contraire de l'hydrastiméthine qui donne l'aminoxyde de la base délactonisée. Rappelons que les alcaloïdes initiaux fournissent un aminoxyde instable possédant encore la fonction lactone :

(V) $\xrightarrow{H^2O^2}$ (VI) ; $\xleftarrow{H^+}$

Hydro { hydrasti / narcoti } méthine. Hydro { hydrastéiméthine. / narcéine.

Le tableau suivant résume ces divergences :

Narcotine	+ H^2O^2 = N-oxyde peu stable.
Hydrastine	+ H^2O^2 = N-oxyde peu stable.
Narcotiméthine	+ H^2O^2 = Pas de N-oxyde; délactonisation en narcéine.
Hydrastiméthine	+ H^2O^2 = N-oxyde et délactonisation : N-oxyde d'hydrastéiméthine.
Hydronarcotiméthine	+ H^2O^2 = Pas de N-oxyde; délactonisation en hydronarcéine.
Hydrohydrastiméthine	+ H^2O^2 = Pas de N-oxyde; délactonisation en hydrohydrastéiméthine.

Quelle peut être la raison de cette anomalie? Seul, croyons-nous, un empêchement stérique en pourrait rendre compte, soit qu'on suppose le groupement acide du noyau méconique situé en position *cis* (VII) ou *trans* (VIII) par rapport au noyau basique :

(VII) et (VIII)

soit que l'isomérie porte, dès les bases primitives, sur le carbone de charnière de l'isoquinoléine :

Hydrastine. → Hydrastiméthine.

Narcotine. Narcotiméthine.

Cette dernière stéréoisomérie serait de même nature que celle que Hope et Robinson ont décrite pour les deux gnoscopines α et β, l'une et l'autres racémiques. Elle rendrait compte des divergences que nous avons rencontrées dans notre étude, elle expliquerait aussi la difficulté ds racémiser l'hydrastine par chauffe de ses solutions acétiques, alors que la narcotine conduit si facilement à l'α-gnoscopine et à la nornarcéine, ainsi que les difficultés rencontrées lors des essais de synthèse de l'hydrastine.



L'action de H^2O^2 sur l'bydrastiméthine donne naissance à un mélange de deux composés, dont la majeure partie est constituée par le N-oxyde d'hydrastéiméthine, corps blanc, de réaction acide au tournesol, facilement soluble dans les carbonates alcalins. On trouve, en outre, une petite quantité de produit jaune, insoluble dans les acides et dans les alcalis à froid, et présentant toutes les propriétés d'un éther interne.

Ce composé jaune est facilement saponifié par la chauffe en solution sodique; il conduit ainsi au même N-oxyde d'hydrastéiméthine, blanc, cristallisé. Cette réaction est d'ailleurs réversible: en évaporant à plusieurs reprises à siccité une solution chlorhydrique de N-oxyde d'hydrastéiméthine, le produit s'insolubilise petit à petit et l'on a finalement une poudre jaune fondant à 230°. C'est le chlorhydrate du dérivé jaune (F. 186°).

On est tenté de considérer ce dernier comme la lactone du N-oxyde d'hydrastéiméthine, c'est-à-dire comme le N-oxyde d'hydrastiméthine (IX). Cependant plusieurs de ses propriétés ne cadrent pas avec cette hypothèse:

(IX)

1° Tout d'abord il ne donne plus aucune coloration lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique, alors que le *N-oxyde d'hydrastéiméthine se colore très rapidement en rouge violacé.*

2° Tandis que l'action prolongée de l'anhydride acétique, à la température du B.-M., donne, à partir du N-oxyde d'hydrastéiméthine, un dérivé acétylé de la base nor relactonisée, une acétylnorhydrastiméthine, le composé jaune qui devrait, s'il répondait à la formule d'un N-oxyde d'hydrastiméthine, fournir le même dérivé acétylé, n'en donne que des traces et reste presque entièrement inaltéré;

3° L'action de SO^2 est aussi très différente suivant qu'elle s'exerce sur le corps blanc ou le dérivé jaune. Le premier est réduit et donne un éther sulfurique assez stable, peu soluble dans l'eau et qui s'hydrolyse à chaud en sulfate d'hydrastéiméthine. Le second, dans les mêmes conditions, ne semble pas se réduire;

4° Le chlorhydrate du composé jaune se dissocie complètement en solution aqueuse, ce qui le rapproche davantage des produits de transpositions que nous avons décrits pour les aminoxydes d'hydrastine et de narcotine.

Aussi croyons-nous qu'ici aussi l'anhydrisation s'effectue, non aux dépens de l'énol du groupement méconique, mais entre le carboxyle et l'hydrate d'aminoxyde (X):

(X)

CH^2 — CH^2 — $N<{CH^3}{CH^3}$; $H^2C<O O>$; H^2C ; OH O ; CO ; CO ; OCH^3 ; OCH^3

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation de l'hydrastiméthine.

L'hydrastine base (10 g.) est mise en solution dans un peu de chloroforme et additionnée ensuite d'un volume égal d'alcool méthylique. On ajoute un excès d'iodure de méthyle (10 g.) et le tout est abandonné à froid jusqu'au lendemain. On termine alors la réaction par 3-4 heures de chauffe au B.-M., soit en tube scellé, soit avec un simple tube de sûreté à fermeture mobile à l'aide de quelques gouttes de mercure. Après évaporation du solvant, l'iodométhylate est dissous dans l'eau chaude; et la solution aqueuse extraite à plusieurs reprises à l'éther. Celui-ci s'empare de produits brunâtres; la solution aqueuse encore tiède est additionnée de 12 cm^3 de soude trinormale. L'hydrastiméthine précipite; on facilite son dépôt en

agitant avec un peu d'éther qu'on laisse évaporer à la surface même de la solution aqueuse. On obtient ainsi un premier rendement d'environ 5,5 g. qu'on essore.

Le filtrat réacidifié par une solution normale de HCl est évaporé à siccité et le résidu redissous dans l'eau bouillante. De nouvelles extractions à l'éther décolorent cette solution, et finalement on reprécipite par addition de soude une nouvelle quantité de base méthine (2,5 g.). Un troisième traitement identique donne encore 0,5 g. environ de base. Toutes ces bases sont réunies et recristallisées dans le benzène : gros prismes jaune clair (F. 157°).

Le chlorhydrate d'hydrastimétbine (cristallisé de l'alcool absolu) fond à 249°.

Action de H^2O^2 sur l'hydrastiméthine.

L'hydrastiméthine (2 g.) est dissoute au B-M. dans 40 cm³ d'acétone ; on ajoute à la sol. limpide, encore tiède, 0,65 cm³ de perhydrol à 100 volumes. Il est souvent nécessaire de retiédir la solution de temps à autre pour éviter la cristallisation de la base inaltérée. Au bout d'une heure la réaction est terminée, ce dont on s'assure par disparition de l'alcalinité au tournesol. On constate la présence d'un précipité cristallin très légèrement jaunâtre, déposé au fond du récipient. On le sépare soigneusement par décantation du liquide surnageant, et on le lave à plusieurs reprises avec un peu d'acétone. Toutes les solutions acétoniques réunies sont évaporées à la température ordinaire dans une capsule plate : on obtient ainsi un résidu cristallin renfermant encore un peu d'eau oxygéuée. On ajoute ce résidu au premier dépôt et on le triture à froid avec 10 cm³ d'eau, qui s'empare de l'eau oxygénée en excès et d'un produit jaunâtre soluble dans l'eau.

Le précipité lavé, essoré, est encore légèrement coloré en jaune ; par une chauffe de quelques minutes avec un peu de benzène, on le débarrasse des traces d'hydrastiméthine base qui le souillaient encore. Le produit ainsi purifié (1,9 g.) est trituré à froid, par deux fois, avec 10 cm³ d'une solution demi-normale de CO^3Na^2. La presque totalité du produit entre en solution; il ne reste qu'un léger précipité jaune qu'on sépare par filtration. La solution alcaline, extraite à plusieurs reprises à l'éther pour la débarrasser entièrement des dernières traces d'hydrastiméthine, est acidifiée par 1 cm³ d'acide acétique glacial. On active la cristallisation en chauffant un peu la solution au B.-M. Par refroidissement on obtient un produit bien cristallisé, blanc, fondant, après recristallisation dans l'alcool dilué, à 213°.

Le produit jaune, insoluble dans les carbonates alcalins, est purifié par dissolution dans le chloroforme. La solution chloroformique évaporée, le résidu est trituré dans l'acétone et essoré. Il fond alors à 186°.

N-oxyde d'hydrastéiméthine, $C^{22}H^{25}O^8N$.

Le produit principal de l'action de H^2O^2 sur l'hydrastiméthine est donc le corps blanc, bien cristallisé, fondant à 213° que nous

avons obtenu avec un rendement de 80 0/0. Insoluble dans l'eau froide, l'acétone et le chloroforme, insoluble également dans l'acide acétique dilué, il se dissout difficilement dans l'eau bouillante (175 parties), mais très facilement dans les carbonates alcalins et les acides minéraux dilués. On le recristallise dans 70 parties d'alcool à 50°.

Analyse. — I. Subst., 4,46 mg. ; CO^2, 9,955 mg. ; H^2O, 2,42 mg. — II. Subst., 5,05 mg. ; N, 0,1715 cm³ à 15° sous 696 mm. — Trouvé : C 0/0, 60,9 ; H 0/0, 6 : N 0/0, 3,45. — Calculé pour $C^{22}H^{25}O^8N$: C 0/0, 61,25 ; H 0/0, 5,8 ; N 0/0, 3,25.

Traité au B.-M. par l'anhydride acétique l'aminoxyde se colore rapidement en violet. Le chlorhydrate traité dans les mêmes conditions jaunit seulement fortement.

En reprenant l'aminoxyde par l'eau bouillante et en maintenant la solution à l'ébullition, à reflux pendant un certain temps, on ne retrouve plus, par cristallisation, que la moitié du produit initial. Les eaux-mères évaporées à siccité abandonnent un produit blanc, qui fond vers 153°. C'est l'hydrastéiméthine, formée par perte d'oxygène aux dépens de l'aminoxyde peu stable.

Le N-oxyde d'hydrastéiméthine se dissout à froid en présence d'un léger excès de HCl (3 molécules) ; ces solutions chlorhydriques évaporées à froid dans le vide sulfurique laissent le chlorhydrate sous forme d'un vernis blanc, soluble dans l'eau. Par contre si on évapore à chaud, en renouvelant l'acide de temps en temps, on voit se former un précipité jaune, qui n'est plus soluble dans l'eau, ni même dans HCl dilué. Après plusieurs évaporations et plusieurs reprises successives du résidu dans l'acide dilué, on transforme la totalité du corps primitif en un chlorhydrate jaune, fondant à 230°.

Ce chlorhydrate doit être recristallisé dans l'acide chlorhydrique, car il se dissocie dans l'eau et les produits de cristallisation sont de moins en moins riches en HCl ; on aboutirait finalement à la base elle-même (F. 186°).

Le chlorhydrate, décomposé par CO^3Na^2 en présence de $CHCl^3$ cède à celui-ci une base qu'on isole par évaporation du solvant et qu'on purifie par reprise par le chloroforme bouillant. On obtient ainsi le même produit jaune, insoluble dans les carbonates alcalins et les acides dilués, fondant à 186°, que celui que nous avons déjà rencontré au cours de l'oxydation de l'hydrastiméthine par H^2O^2.

Anhydro d'hydrate de N-oxyde d'hydrastiméthine, $C^{22}H^{25}O^8N$.

Le composé jaune, fondant à 186°, est insoluble dans l'eau, l'acétone et les solutions de carbonates alcalins. Il est peu soluble dans le chloroforme froid. Chauffé avec une solution de soude, il s'y dissout peu à peu et après addition d'acide acétique, on voit se déposer au B.-M., de magnifiques cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool dilué, fondent à 213°. On régénère donc ainsi le N-oxyde d'hydrastéiméthine.

Les sels sont également très peu solubles dans l'eau froide. Le chlorhydrate (F. 230°) ne se dissout que dans HCl dilué à chaud et

se dissocie dans l'eau bouillante. Le nitrate (F. 235°) est encore moins soluble et précipite à chaud lorsqu'on ajoute un peu d'acide nitrique décinormal à la solution chlorhydrique.

Action de SO^2 sur le N-oxyde d'hydrastéiméthine : Ether sulfurique.

Le N-oxyde d'hydrastéiméthine (0,5 g.) mis en suspension dans 20 cm^3 d'acétone est saturé à froid par un courant de SO^2. Le produit se dissout aseez rapidement en même temps que la solution s'échauffe. On ne constate cependant alors aucune formation de sulfate : $BaCl^2$ ne provoque aucune précipitation. La solution sulfurique est abandonnée dans un erlenmeyer bien bouché jusqu'au lendemain, puis évaporée à siccité. Le résidu, formé en majeure partie par l'éther sulfurique de l'hydrastéiméthine, est repris par une solution de carbonate de sodium et reprécipité par l'acide acétique. Le nouveau précipité est extrait au chloroforme : après évaporation de la solution chloroformique, on a des cristaux fondant vers 151°. La solution aqueuse précipite alors abondamment par Cl^2Ba en milieu nitrique.

Lorsqu'on traite l'aminoxyde par SO^2 en suspension dans l'eau, le corps entre d'abord en solution, mais très rapidement reprécipite en masse collant aux parois du vase et qu'on sépare par décantation. Ce produit est soluble dans l'acétone. C'est l'éther sulfurique de l'hydrastéiméthine (F. 249°) qui s'hydrolyse à chaud. En solution chlorhydrique diluée, l'aminoxyde donne le même éther sulfurique par passage de SO^2. Cet éther entre en solution après une longue ébullition. Lorsqu'on précipiie alors exactement SO^4H^2 par la baryte on peut après liltration chaude obtenir l'hydrastéiméthine par cristallisation.

Action de H^2O^2 sur l'hydrastéiméthine.

L'hydrastéiméthine abandonnée plusieurs jours à froid en solution acétonique avec un léger excès de perhydrol reste inaltérée et peut être récupérée de cette solution.

Action de l'anhydride acétique sur le N-oxyde d'hydrastéiméthine.

Lorsqu'on traite au B.-M. l'oxyde d'hydrastéiméthine (1 g.) par 3,5 cm^3 d'anhydride acétique, il se développe très rapidement, une coloration rouge violacée qui fonce de plus en plus et passe au brun. Après 3 heures de chauffe au B.-M., on laisse la solution cristalliser par refroidissement et on trouve le lendemain la paroi du tube tapissée de beaux cristaux jaunes prismatiques. On les lave et les recristallise dans C^6H^6, car ils sont peu solubles à froid dans ce solvant.

On obtient ainsi 0,20 g. d'aiguilles jaunes fondant à 200°.

Ce composé n'est plus soluble dans les carbonates alcalins et n'est plus basique. Il possède un groupement acétyle qu'on saponifie facilement par ébullition à reflux en présence de SO^4H^2 à

20 0/0. Un dosage d'acétyle a donné un résultat correspondant exactement au dérivé monoacétylé de la norhydrastiméthine.

Les eaux-mères benzéniques du produit total de l'action de $(CH^3CO)^2O$ contiennent un produit amorphe, très soluble dans le benzène d'où l'addition d'éther de pétrole le précipite en flocons jaunes pâles. C'est un dér. polyacétylé. Le même traitement par $(CH^3CH)^2O$ du chlorhydrate d'anhydro N-oxyde d'hydrastéiméthine F. 230°) laisse ce composé inaltéré. En partant de la base elle-même, en solution chloroformique, on obtient après 2 h. 1/2 de chauffe avec l'anhydride acétique et cristallisation par refroidissement quelques cristaux qu'on recristallise dans C^6H^6 et qui fondent alors vers 193°, vraisemblablement identiques avec ceux que nous avions obtenus à partir de l'aminoxyde. Mais la faible quantité de cristaux obtenus ne nous a pas permis une identification plus complète.

Hydrohydrastéiméthine et hydrohydrastiméthine.

Nous avons réduit l'hydrastiméthine dans les mêmes conditions que la narcotiméthine par l'amalgame de sodium; 0,5 g. de base furent dissous à l'ébullition au réfrigérant ascendant dans 10 cm³ de soude demi-normale. La réduction fut faite à l'aide de 17 g. d'amalgame à 2 0/0 ajoutés peu à peu. Au bout de 24 h. la solution fut filtrée et strictement neutralisée par environ 15 cm³ de HCl normal. Il se forme alors un précipité cristallin, blanc, insoluble dans les carbonates alcalins, mais très soluble dans les alcalis et les acides minéraux. Ce composé presque insoluble dans l'éther, soluble dans $CHCl^3$, neutre au tournesol, fondant à 174° est l'hydrohydrastéiméthine, $C^{22}H^{27}O^7N$.

Tous les acides minéraux, même l'acide sulfureux, le lactonisent rapidement. On a, en chauffant et évaporant la solution chlorhydrique, le chlorhydrate d'hydrohydrastiméthine, d'où par décomposition par CO^3Na^2, et extraction à l'éther on peut isoler une base liquide, fortement alcaline au tournesol, l'hydrohydrastiméthine.

Lorsqu'on retraite cette base par la soude à la température du B.-M., elle se délactonise et régénère l'hydrohydrastéiméthine.

L'action de l'eau oxygénée à 100 volumes en milieu acétonique, à froid, conduit au même résultat: on obtient uniquement le composé délactonisé (F. 173-174°).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 MARS 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière Séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société.

M[lles] S. DROIT, M. MARQUIS, M[mes] L. S. MATHIEU-LÉVY, G. LÉVY.
MM. J. BÉNAÏM, R. EVAIN, J. FRENKIEL, I. KELNER, TSE-YEI-TUNG, J. P. ZWILLING, Ch. DEGENT, N. THON, P. GESTEAU, J. MÉTADIER, R. CAZALA, M. BUSSIT, H. CASSAGNE, P. URBAIN, V. DJEVARHIRDJIAN, présentés à la précédente Séance.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. Ion VLADESCU, licencié ès sciences de l'Université de Bucarest, chef de la Section chimique de l'Institut expérimental pour la culture et la fermentation des tabacs, Bucarest-Baneasa, présenté par MM. MINOVICI et MAXIM.

M. Armand TAPERNOUX, professeur de Chimie et Pharmacie à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon, présenté par MM. Albert MOREL et Marc CHAMBON.

M. Daniel Yitson CHANG, B. Sc. de l'Université nationale du Sud-Est, à Nankin, Institut chimique, 67, rue Pasteur, Lyon (Rhône), présenté par MM. V. GRIGNARD et R. LOCQUIN.

M. Georges RODILLON, docteur en pharmacie, 38, avenue Simon-Bolivar, Paris (19e), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. Pierre MOUGNAUD, pharmacien, place du Marché, Lonjameau (S.-et-O.). M. André LEROY, ingénieur-chimiste, 6, rue Saint-Lambert, Paris (15e), présentés par MM. DAMIENS et DOLIQUE.

M. C. V. GHEORGHIU, maître de Conférences à l'Université de Jassy (Roumanie), 52, rue Gay-Lussac, Paris (5e), présenté par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. Piero MADERNI, Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris (15e).

M. André FERNEZ, 40, rue de Vitry, Alfortville (Seine), présentés par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. Léon LEMMEL, docteur en sciences, Laboratoire National de physique et de chimie de Madrid, Serrano, 105, présenté par MM. G. URBAIN et P. JOB.

M. le PRÉSIDENT prend ensuite la parole pour annoncer la mort de M. Paul SISLEY décédé à Lyon le 23 février dans sa 66e année, et prononce à ce sujet les paroles suivantes :

Ancien élève de l'Ecole La Martinière de Lyon M. Sisley avait conquis une situation unique en France; il était essentiellement le

chimiste de la teinture sur la soie, le chimiste soyeux pour employer l'expression lyonnaise. C'était, d'autre part, une personnalité sympathique que beaucoup d'entre nous avaient eu le plaisir de retrouver au dernier Congrès de Prague et comme compagnon dans plusieurs des excursions organisées en Tchécoslovaquie. Il paraissait jouir alors d'une santé parfaite, aussi sa mort nous a-t-elle péniblement surpris.

Il était à Lyon l'administrateur délégué d'une importante teinturerie, la maison Vulliod-Ancel et Cie et, dans ces derniers temps, les Etablissements Poirier, dont l'histoire se confond avec celles des matières colorantes, l'avaient appelé à la présidence de leur Conseil d'administration.

Sisley représentait un administrateur d'industrie d'un type beaucoup trop rare en France, l'administrateur doublé d'un savant chimiste. On sait les résultats obtenus en plaçant à la tête des industries chimiques des hommes de laboratoire qui ont montré, par ailleurs, leurs qualités de directeur.

Depuis 1894, époque où parut son premier travail sur le tannin, Sisley n'a cessé de donner au *Bulletin de la Société chimique* le résultat de ses recherches qui se déroulent sur la teinture et autour de la teinture, matières colorantes, mordants, eaux industrielles, etc.

Il a collaboré avec la plupart des chimistes de Lyon, Vignon, Barbier, Seyewetz, Cazeneuve, Porcher.

Avec Barbier, pendant plus de dix années, il a travaillé le groupe des safranines et apporté une contribution importante à ce groupe de colorants; il a étudié avec Porcher la toxicité des matières colorantes. Avec Cazeneuve, les propriétés tinctoriales de la diphénylcarbazone. Placé au centre de l'industrie lyonnaise, il s'est attaché à montrer le rôle de la soie en teinture, aussi a-t-il publié de nombreux mémoires sur les propriétés de cette fibre animale. En contact permanent avec la cuve du teinturier, il a, dès le début de ses recherches, exposé une théorie de la teinture, théorie qu'il n'a jamais cessé de remanier de manière à la maintenir en accord avec les faits de plus en plus nombreux constatés par lui.

On lui doit aussi des importants travaux sur les colorants oxyazoïques, les colorants du triphénylméthane, etc.

Dès que MM. Moureu et Dufraisse eurent dégagé le mécanisme des oxydations, Sisley seul ou en collaboration avec Seyewetz a introduit ces notions nouvelles dans la teinture et montré que l'altération des colorants à la lumière était due souvent à une oxydation et que l'emploi d'antioxydants permettait de lutter contre ce défaut.

J'adresse à sa famille les condoléances attristées des membres de la Société chimique.

Remarques sur la nature des valences en chimie organique.

M. G. Urbain, dans une Conférence fort applaudie, examine les théories de valence qui ont été successivement proposées par les chimistes, en discriminant ce qui, dans chacune d'elles, doit être

retenu ; il rapproche ces résultats des idées actuelles des physiciens et déduit de ces diverses données une théorie générale applicable aussi bien aux composés minéraux qu'aux composés organiques, et conciliable avec les doctrines des électrochimistes et des électronistes.

M. Le Président tout en regrettant que M. Perrin ait été empêché de faire sa Conférence aujourd'hui se félicite de la belle réunion de ce soir. M. le Professeur Urbain, ajoute-t-il, nous a donné une Conférence savante, lumineuse, d'allure très élevée, remplie d'idées originales et personnelles pour laquelle nous lui devons une double gratitude : gratitude pour avoir bien voulu remplacer au pied levé M. Perrin, et gratitude pour nous avoir exposé cette haute vue d'ensemble sur les théories concernant les formules chimiques depuis Lémery jusqu'à ses vues personnelles. M. Urbain nous a dit au début que M. Perrin n'était pas remplaçable, je protesterai en disant comme conclusion qu'il effectue ce soir un très beau phénomène de substitution et quand il y a substitution, il a lui-même insisté sur ce point, il y a égalité de valence.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1933.

Présidence de M. A. Morel, *vice-président.*

Sur la méthode de microdosage du glucose de Hagedorn et Jensen : son extension au dosage du lactose.

MM. Cl. Fromageot et M. Moulin se sont attachés, dans un but pratique, à étudier l'ensemble des précautions requises pour obtenir des résultats toujours exacts au cours de l'emploi de la microméthode de Hagedorn et Jensen. Cette microméthode très fréquemment employée nécessite, en effet. un ensemble de précautions quelquefois négligées par certains auteurs.

Les auteurs ont fait l'étude minutieuse des réactifs et des appareils dont on se sert au cours du dosage en question et ont dégagé un certain nombre de faits dont la connaissance évite des erreurs qui peuvent être grossières.

Les auteurs ont fait la même critique du microdosage du glycogène dans un certain nombre de tissus animaux et végétaux et en particulier dans la levure ; ils ont été conduits ainsi à mettre au point un appareillage pratique pour l'exécution de ces mesures ; les résultats obtenus sont précis à 1 0/0 près.

Enfin, les auteurs ont étendu la méthode de de Hagedorn et Jensen au dosage du lactose ; utilisant du lactose rigoureusement pur et anhydre, ils ont construit une courbe et un tableau de chiffres permettant l'utilisation commode de cette microméthode pour la détermination de petites quantités de lactose.

Synthèse de l'alanine par la levure au cours de la fermentation alcoolique.

MM. Fromageot et Desnuelles ont réussi à obtenir la synthèse biochimique de l'aianine au cours de la fermentation alcoolique par la levure.

Cette synthèse se fait à partir de l'acide pyruvique et de l'ammoniaque, système qui, par réduction phytochimique, aboutit à la formation de l'alanine. L'acide aminé produit dans ces conditions a été isolé sous forme de β-naphtalènesulfoalanine. Ce dérivé a été à son tour identifié par son point de fusion, sa composition centésimale et son pouvoir rotatoire; il apparaît ainsi que l'on a affaire à la *l*(+)-alanine. Les auteurs signalent les différences considérables dans le rendement en alanine obtenue à partir de l'acide pyruvique selon ies différentes espèces de levures. Ces variations sont beaucoup plus sensibles que celles que l'on peut observer lorsque, avec une espèce de levure donnée, l'on change les conditions expérimentales comme la concentration en ammoniaque, etc.

Contribution à l'étude du chromage électrolytique.

MM. Lemarchands et Abramovitch démontrent que l'utilisation de l'acide chromique, comme électrolyte, pour l'obtention du chrome électrolytique est un non-sens chimique et économique.

lis ont établi que le chrome se dépose à partir du sel chromeux et que les bains utilisés peuvent être formés par des sels chromiques; ils ont déterminé les conditions d'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt adhérent de chrome, et le rendement de l'opération.

Sur les azimides aromatiques. Nouveaux anti-voile photographiques.

M. A. Seyewetz a reconnu que la fonction *azimide* $NH\langle{}^{N-}_{N-}$, introduite dans un noyau aromatique, confère à la molécule des propriétés antivoile comparables à celles que produit le bromure de potassium dans le développement des plaques et des papiers photographiques et analogues à celles qui ont été indiquées par Wulff pour la *méthényl o-phénylène diamine* et son dérivé *nitré*.

Le plus simple de ces composés l'*azimidobenzol* $C^6H^4\langle{}^{N}_{N}\rangle NH$ peut être considéré comme de l'acide azothydrique dans lequel on a fixé un noyau aromatique bivalent sur les deux azotes tertiaires.

De même que l'acide azothydrique et les hydracides halogénés ces composés donnent des sels d'argent insolubles. Ils sont solubles dans les acides et les alcalis. Outre l'azimidobenzol, l'auteur a étudié son dérivé paranitré $NO^2\langle\,\rangle\langle{}^{N}_{N}\rangle NH$ ainsi que i'azimido-

naphtalène $C^{10}H^{6}\langle\overset{N}{\underset{N}{|}}\rangle NH$ qui possèdent des propriétés anti-voile.

Pour vérifier ces propriétés on a utilisé un révélateur à l'hydroquinone avec alcali caustique qui donne normalement des images fortement voilées. On a déterminé pour un même γ de l'image, les quantités équivalentes de bromure de potassium, d'azimidobenzol et de son dérivé nitré pour obtenir la même atténuation du voile produit par le révélateur. Ce résultat a été atteint en employant une quantité de ces substances 50 fois moindre que pour le bromure de potassium : le plus efficace est le dérivé nitré.

Lorsque la substitution du groupement aromatique dans l'acide azothydrique a lieu sur le groupement imidé comme dans la *diazobenzène-imide* $C^{6}H^{5}\text{-}N\langle\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, les propriétés anti-voile ne subsistent plus.

Ces substances agissant comme anti-voile possèdent une propriété commune que ne partage pas l'azothydrate de sodium, celle de modifier la couleur des images positives sur papier au chlorure d'argent quand on les introduit en petite quantité dans les révélateurs utilisés pour développer ces papiers et confère à l'argent de ces images une couleur bleutée caractéristique.

Le bureau pour l'année 1933 est constitué ainsi :

Président :	MM. A. Morel.
Vice-président :	Lemarchands et Seyewetz.
Secrétaire :	Dœuvre.
Trésorier :	Roman.

Séance du 17 février 1933.

Présidence de M. A. Morel, *Président.*

Sur le dosage de l'acide hypochloreux.

M. Lemarchands et Mlle D. Saunier exposent ce qui suit : les traités de chimie analytique n'envisagent généralement que le dosage des hypochlorites. La méthode décrite consiste à oxyder l'anhydride arsénieux en excès et à doser cet excès par l'iode. Ce processus ne peut être utilisé pour l'acide hypochloreux sans surveiller l'acidité du milieu : celle-ci devient-elle trop forte, il s'ensuit l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'anhydride arsénique, c'est-à-dire la réaction du couple antagoniste : le dosage de ClOH par $As^{2}O^{3}$ n'est plus possible.

Les auteurs ont fixé les conditions exactes dans lesquelles il doit s'effectuer, pour éviter toute erreur. Ils ont également établi une méthode nouvelle de dosage du chlore libre en présence d'acide hypochloreux ; elle repose :

1° Sur l'oxydation simultanée, en solution neutre, de l'iodure de potassium : *a*) à l'état d'iodate de potassium et d'iode par ClOH; *b*) à l'état d'iode par le chlore.

2° Sur l'oxydation ultérieure de l'iodure de potassium, en solution acide, à l'état d'iode par l'iodate précédemment formé : la moitié de l'acide hypochloreux disparaît, en solution neutre, à l'état d'iodate, qu'on retrouve en solution acide.

Ces principes se trouvent démontrés par les résultats rigoureux du dosage, et, par suite, sont établis les faits suivants :

1° L'oxydation quantitative de IK à l'état d'IO^3K par ClOH en solution neutre ;

2° La très grande vitesse de réaction de ClOH sur ClH, en solution acide, en présence d'un excès d'iodure.

Il y a avantage à substituer cette méthode à la méthode classique de Lunge.

Sur la condensation de la diéthylcétone.

M. Colonge a condensé la diéthylcétone par l'acide bromhydrique sec, selon la méthode déjà décrite (Grignard et Colonge, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1349) ; il a obtenu une cétone éthylénique $C^{10}H^{18}O$ (E_{16} : 83°-88°). Le résultat est donc en contradiction avec les travaux de R. Kon et E. Leton (*J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2503) qui ont prétendu que la méthode à l'acide bromhydrique ne donnait pas de produits de condensation avec la diéthylcétone.

Le produit obtenu est dédoublable en deux cétones isomères ; il donne en effet deux semicarbazones fondant à (A) 159° et (B) 108°, et les cétones régénérées de ces semicarbazones ne fournissent ensuite que la semicarbazone dont elles sont issues.

Ces deux cétones éthyléniques engendrent des pyrasolines qui, sous l'action de l'isocyanate de phényle, donnent des phénylurées fondant à 162° (A) et 119° (B).

La cétone éthylénique (B), traitée par BrH puis par HOK alcoolique, conduit à une cétone, dont la semicarbazone fond à 159°, c'est-à-dire au même point que la semicarbazone de la cétone A.

Enfin, en condensant la diéthylcétone par un composé aminomagnésien mixte, selon la méthode de Grignard et Colonge (*C. R.*, 1932, t. **194**, p. 929.), on obtient la méthyl-4 éthyl-3 heptanolone-3.5, qui, par déshydratation, donne une cétone α-β éthylénique, $C^{10}H^{18}O$, (Eb_{14} : 88°) ne fournissant qu'une semicarbazone fondant à 108°.

L'auteur expose les raisons qui tendent à prouver que l'isomérie de ces cétones α-β éthyléniques est d'ordre éthylénique (genre fumarique et maléique),

Sur l'isopulégone et sur la pyrolyse de l'isoamylisopulégol.

M. Dœuvre a reconnu, au moyen de l'ozone, que la double liaison éthylénique dans l'isopulégone, résultant de l'oxydation sulfochromique de l'isopulégol, demeure en position 8-9. L'isopulégone obtenue est lévogyre ; elle donne deux semicarbazones : *a*) F. 172°-173°, peu soluble dans l'éther, lévogyre et présentant le rapport de dispersion $\frac{\alpha 436}{\alpha 546}=2,40$; *b*) F. 156°, très soluble dans l'éther, dextrogyre, indiquant pour le même rapport de dispersion, 1,52. Ces deux semicar-

bazones possèdent la double liaison en 8-9, et elles dérivent des formes *cis* et *trans* de l'isopulégone.

L'isoamylisopulégol ($C^5H^{11}MgBr$ + isopulégone) soumis à la pyrolyse, à 550° sous une pression de 50 m/m, subit une décyclisation accompagnée d'un déplacement de la double liaison, et il se forme une cétone acyclique : triméthyl-2.7.11 dodécène-10-one-5. Cette même cétone a été préparée synthétiquement par déshydrogénation de l'alcool secondaire correspondant, résultant lui-même de l'action de $C^5H^{11}MgBr$ sur le *d*-citronnellal.

L'action de l'ozone, suivie de celle de l'acide chromique, transforme l'une et l'autre de ces cétones en C^{15} en un acide cétonique, le diméthyl-4.9 décanone-6-oïque, formant, dans les deux cas, une semicarbazone fondant à 140°.

Préparation du d-carvéol.

MM. Dœuvre et Boulaye ont repris la préparation du *d*-carvéol par réduction de la *d*-carvone au moyen des alcoolates d'aluminium. Le *n*-butylate d'aluminium, par chauffage de 20 heures, en présence d'alcool *n*-butylique donne un rendement de 30 0/0 en carvéol. L'isopropylate d'aluminium, déjà employé par Ponndorf, est préférable ; il donne, pour la même durée de chauffage, un rendement de 65 0/0. L'isopropylate est préparé en amorçant la réaction par l'addition d'une petite quantité d'alcool butylique secondaire, de Cl^2Hg et d'iode, et, tout en maintenant un léger chauffage, en faisant couler très lentement, au début, l'alcool isopropylique.

Le *d*-carvéol présente les constantes suivantes : Eb_{11} : 110-111° ; $d_4^{18} = 0,953$; $n_C^{18} = 1,4943$; $n_D^{18} = 1,4976$; n_F^{18} 1,5059 ; $[\alpha]_{18}^{578} = +183°89$; $[\alpha]_{18}^{546} = +152°81$; $[\alpha]_{18}^{436} = +267°94$. Il donne une *p*-xénsyluréthane fondant à 170°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 32. — Sur la dégradation thermique des cyanures complexes du fer; par A. PERRET et A. GISLON.

(5.12.1932.)

La présente étude conduit à la conclusion suivante :

Le comportement des ferrocyanures sous l'action de la température reflète régulièrement celui des cyanures simples composant le complexe. Ainsi jusqu'à 600° les ferrocyanures de sodium et de potassium ne sont que le siège d'un dégagement d'azote commençant vers 440°, tandis que celui de lithium se transforme en plus en cyanamide alors que celui d'argent cède du cyanogène à partir de 250°.

Les ferrocyanures alcalino-terreux subissent une évolution conforme à la même règle. Le ferrocyanure de glucinium conduit au nitrure,

celui de magnésium au même terme ultime de dégradation, mais on peut déceler la formation transitoire de cyanamide. Les ferrocyanures de calcium, strontium et baryum fournissent uniformément la cyanamide correspondante par chauffage au-dessus de 600°.

Le ferrocyanure de zinc cède de l'azote à partir de 320° déjà par suite de la décomposition de $(CN^2)Zn$ mais donne également de la cyanamide par chauffage vers 550°. Le ferrocyanure de cadmium perd du cadmium par distillation et de l'azote à partir de 360° mais ne se transforme en cyanamide qu'au-dessus de 600°.

Le ferricyanure de potassium est le siège d'une oxydation intramoléculaire commençant vers 280° et donnant du cyanogène. Le nitroprussiate de sodium subit une transformation analogue commençant vers 200° fournissant do l'oxyde azotique et du cyanogène. Dans ces deux cas, le résidu solide ne consiste qu'en dérivés du ferrocyanure et l'on doit considérer le tétracyanure ferreux résultant de la dégradation du nitroprussiate comme inexistant.

Les données actuelles sur cette question sont très incomplètes et pour une partie importante fort anciennes. La seule étude systématique est due à Rammelsberg (1). Les recherches récentes sur la structure des cyanures complexes n'ont concerné que les sels solubles et la composition stœchiométrique des précipités obtenus par action de l'anion ferro ou ferricyanogène avec les cations de métaux lourds (2), en équilibre avec les composants de leur eau-mère.

Nous nous sommes proposé l'examen de l'évolution de quelques représentants de ces sels à diverses températures dans le but de préciser leur aptitude réactionnelle interne. Bien que les résultats obtenus dans le cas des cyanures complexes d'éléments monovalents aient été en partie publiés déjà par l'un de nous (3) nous croyons utile de les présenter encore dans ce recueil avec les compléments que la poursuite de nos recherches nous a permis d'apporter à cette question.

1° *Ferrocyanure de sodium.* — A l'état anhydre ce sel chauffé dans le vide présente une grande stabilité. Maintenu à des température variant de 435° à 450° pendant 165 heures, il n'a cédé que 3,5 cm^3 de gaz pour un poids de matière de 0,9398 g. La couleur du produit reste inaltérée après ce traitement et par dissolution dans l'eau on obtient une solution limpide.

Par contre lorsque la température dépasse 450° il y a formation de quantités croissantes d'azote. Il y a un noircissement dont l'intensité augmente parallèlement à la quantité de matière insoluble. Cette étude poursuivie jusqu'à 600° peut se résumer de la façon suivante :

Jusqu'à 450° le complexe présente une grande stabilité mais au-dessus de cette température, commence à se produire la dégrada-

(1) Rammelsberg, *Lieb. Ann.*, 1848, t. 64, p. 300.

(2) Treadwell, *Helv. Chim. Acta*, 1923, t. 6, p. 559. — Treadwell et Chervet, *Helv. Chim. Acta*, 1922, t. 5, p. 633; 1923, t. 6, p. 550. — Reihlen et Zimmermann, *Lieb. Ann.*, 1927, t. 451, p. 75; 1929, t. 475, p. 101; 1930, t. 478, p. 219.

(3) A. Gislon, Thèse, Strasbourg, 1931.

tion interne provenant de l'instabilité de la liaison fer-cyanogène.

La transformation est de la forme :

$$[Fe(CN)^6]Na^4 \rightarrow 4CNNa + Fe + 2C + N^2$$

2° *Le ferrocyanure de potassium* a un comportement identique. c'est vers la même température limite que se produit le dégagement d'azote.

Le ferrocyanure de lithium se comporte d'une façon semblable dans un domaine étendn de température. Par contre au-dessus de 600°, l'instabilité du cyanure de lithium en présence du fer divisé provenant de la décomposition du complexe fait apparaître graduellement de la cyanamide. Nous avons récemment mis en évidence (4) que cette propriété se manifeste dans le cas du cyanure de lithium pur à une température notablement inférieure. Sa vitesse de transformation en cyanamide dépendant de la teneur en fer métallique on conçoit aisément que ce décalage résulte de la progression de la réaction génératrice de cet élément par décomposition du cyanure ferreux. Le schéma de transformation se différencie du cas des sels d'éléments sodium et potassium à partir de 600° par le déclenchement de la réaction :

$$4CNLi \xrightarrow{\text{en présence de fer}} 2CN^2Li^2 + 2C$$

4° *Ferricyanure de potassium.* — Chauffé dans le vide à l'état anhydre il devient le siège d'un dégagement gazeux vers 280° C. Maintenu 10 h. à cette température on recueille 9,6 cm³ par g. Ce dégagement devient régulier à partir de 315° et donne dans nos conditions expérimentales 1,0 cm³ à la minute. L'analyse démontre qu'on a affaire à du cyanogène à peu près pur. Par contre si on introduit rapidement l'ampoule contenant le ferricyanure dans un four réglé à la température de 440° on observe un dégagement très rapide donnant par exemple dans les cinq premières minutes 33,9 cm³ de cyanogène pour 1,826 g. de ferricyanure. Ensuite on observe une diminution graduelle de la pression à l'intérieur de l'appareil résultant de la polymérisation du cyanogène, à la surface du résidu salin. Cette instabilité particulière du ferricyanure est due sans aucun doute à une oxydation intramoléculaire exercée par le fer ferrique sur les anions cyanures. Un échange d'électrons conforme au schéma suivant explique la formation du cyanogène.

$$Fe^{III} + \bar{CN}' \rightarrow Fe^{II} + 1/2\,(CN)^2$$

Le rendement de cette réaction n'a atteint dans ces conditions que la valeur de 54,7 0/0. Le défaut ne provient que de la rapide transformation du gaz en paracyanogène au contact du résidu salin.

Aux températures supérieures à 450° il y a comme dans le cas du ferrocyanure un dégagement régulier d'azote présentant jusque

(4) A. Perret et R. Perrot, *Helv. Chim. Acta*, 1932, t. 15, p. 1164.

vers 500° cependant des teneurs appréciables en cyanogène. L'évolution de ce sel peut se représenter de la façon suivante :

$$2[Fe^{III}(CN)^6]K^3 \xrightarrow{\leq 450°} [Fe(CN^6)]K^2Fe + [Fe(CN)^6]K^4 + \left\{ \begin{matrix} (CN)^2 \\ (CN)^x \end{matrix} \right.$$

$$[Fe(CN)^6]K^4 \xrightarrow{\geq 450°} 4CNK + Fe + 2C + N^2$$

$$[Fe(CN)^6]K^2Fe \rightarrow 2CNK + 2Fe + 4C + 2N^2$$

$$(CN)^x \rightarrow x/2(CN)^2$$

En résumé, la différence de stabilité des anions ferro et ferricyanogène n'est causée que par le pouvoir oxydant du fer ferrique. Cette instabilité du ferricyannre avait déjà été observée qualitativement par C. Luckow (5) tandis que la solidité des liaisons du ferrocyanure de potassium avait été signalée par Etard et Bémont (6) qui n'avaient pas obtenu de produits gazeux en atteignant la température de fusion pâteuse.

5° *Le nitroprussiate de sodium*, comme représentant de la classe des ferricyanures hétérogènes présentait à ce point de vue un intérêt tout à fait particulier. Son évolution sous l'action de la température jusqu'à 440° a déjà été étudiée par Etard et Bémont (7). Par suite d'un dégagement d'oxyde azotique et de cyanogène, le résidu salin présente les teneurs caractéristiques suivantes : Fer = 27,3 0/0 et Na = 22,5 0/0. Le calcul permet aux auteurs précédents sur la base de ces dosages d'assigner au résidu salin la formule : $Na^2Fe(CN)^4$. Comme c'est le seul exemple d'existence d'un tétracyanure de fer, nous avons repris cette étude.

Par chauffage dans le vide du nitroprussiate déshydraté on observe le commencement du dégagement gazeux vers la tempépérature de 200° C. A 230° la vitesse de ce dégagement atteint 23 cm³ en 60 minutes pour 1,5 g. de substance. L'analyse montre qu'on a affaire à un mélange contenant NO, $(CN)^2$, CO^2, CO et N^2. L'azote et les composés oxygénés du carbone proviennent d'une interaction de l'oxyde azotique et du cyanogène. Généralement le calcul effectué sur la base des résultats analytiques permet de retrouver l'équivalence théorique d'un volume d'oxyde azotique pour un demi volume de cyanogène. Quand on opère à une température plns élevée la vitesse du dégagement gazeux augmente. L'importance des réactions d'oxydation devient plus grande. Quand le dégagement gazeux est terminé, ce qui à la température de 440° est atteint en une heure environ sous vide, le résidu salin est abandonné à cette température. Par l'observation du manomètre dans des intervalles de 15, 25, 100 heures même on trouve que ce résidu présente exactement la même stabilité que le ferrocyanure.

L'analyse du résidu conduit toujours à des chiffres voisins de ceux qui ont été obtenus par Etard et Bémont. Ces résultats comparatifs sont résumés dans le tableau suivant :

(5) C. Luckow. *Chem. Zeit.*, 1891, t. 15, p. 1491.
(6) Etard et Bémont, *C. R.*, 1885, t. 100, p. 108.
(7) Etard et Bémont, *C. R.*, 1884, t. 99, p. 1026.

	Fe	Na	N
N° 1........	26,9	23,6	28,2
N° 2........	27,8	22,5	27,0
N° 3........	27,8	22,6	28,5
E. B........	27,3	22,5	—
$Fe(CN)^4Na^2$..	27,2	22,3	27,2

Malgré l'approximation assez grande des valeurs obtenues par rapport aux exigences de la formule du tétracyanure ferreux, seul l'examen de ses propriétés peut fournir la preuve de l'existence réelle de celui-ci. Or, l'examen de ce produit au microscope décèle immédiatement son hétérogénéité. D'autre part, en l'humectant d'une goutte d'eau qu'on laisse évaporer sur le porte-objet, on obtient une auréole de cristaux de ferrocyanure de sodium. L'extrait à l'eau de ce résidu salin est neutre au tournesol et présenta une forte proportion d'insoluble. Traité par la potasse caustique on isole de l'hydroxyde de fer tandis que le filtrat contient du ferrocyanure ce qui démontre qu'on a affaire à un sel ferreux du ferrocyanure.

La transformation thermique totale du nitroprussiate peut se représenter par la réaction globale :

$$3[Fe^{III}(CN)^5NO]Na^2 \xrightarrow{\leqslant 450°} [Fe(CN)^6Na^2Fe^{II} + [Fe^{II}(CN)^6Na^4 + 3NO + 1{,}5(CN)^2$$

Au-dessus de 440°, il se produit l'habituelle décomposition des ferrocyanures accompagnée de dégagement d'azote.

Il est donc légitime de conclure que l'anion bivalent ferro-tétracyanure n'existe pas. D'autre part dans la dégradation du nitroprussiate, on constate une analogie frappante avec le cas du ferricyanure puisqu'elle s'accompagne de libération de cyanogène tandis que le résidu salin ne contient plus que des composés du fer ferreux. En outre l'obtention d'oxyde azotique démontre bien que sa liaison est purement coordinative.

6° *Ferrocyanure d'argent.* — L'obtention de cyanogène comme résultat de l'oxydation intramoléculaire, nous a engagé à examiner le cas du ferrocyanure d'argent. Dans ce composé le fer, comme atome fondamental du complexe est bien à l'état bivalent, par contre, les cations argent susceptibles d'exercer l'action oxydante ne jouent que le rôle de charges positives compensant les charges négatives de l'anion.

Le ferrocyanure d'argent a été préparé par réaction de double décomposition entre le nitrate d'argent et le ferrocyanure de sodium purs. Il a été soigneusement déshydraté par abandon pendant deux mois sur du P^2O^5 et avant l'emploi il a été chauffé sous vide à 140° pendant 24 heures en présence de ce même déshydratant. Le dégagement gazeux commence vers 250° et l'analyse montre que ce n'est que du cyanogène. Sa vitesse augmente parallèlement à l'augmentation de la température. Après avoir été maintenu pendant 60 heures à 440°, le gaz présente la composition suivante : 90 0/0 (CN^2) et 10 0/0 N^2. Pour un poids de sel anhydre de 1,010 g. il a été recueilli 66,2 cm³ de gaz. La théorie exigerait

l'obtention de 70,5 cm^3 de cyanogène. En réalité après avoir déduit le volume de l'azote, il ne reste que 60 cm^3. Cette différence provient sans doute d'une transformation partielle en paracyanogène, qui se manifeste par une décroissance régulière de la courbe de pression en fonction du temps. L'intensité de cette polymérisation est incomparablement plus faible que celle qu'on observe dans le cas du ferricyanure. La dégradation thermique du ferrocyanure d'argent est de la forme :

$$[Fe(CN)^6]Ag^4 \xrightarrow{>250^\circ} 4Ag + [Fe(CN)^2] + 2(CN)^2$$

Les résultats obtenus jusqu'ici montrent que les oxydations internes dont les cyanures complexes de fer peuvent être le siège, sont provoquées indifféremment par les cations oxydants extérieurs au complexe ou par le fer ferrique servant d'atome fondamental. Le dégagement de cyanogène est intimement lié à la présence dans la molécule saline d'un cation oxydant. Les faibles quantités de gaz absorbables par la potasse cédées par les ferrocyanures consistent exclusivement en carbonate d'ammonium et traces d'acide cyanhydrique arrachés l'un et l'autre au complexe par les petites quantités d'humidité ayant accompagné le sel utilisé (8).

D'autre part, en règle générale au delà de 450°, le dégagement d'azote n'a pas d'autre origine que la décomposition spontanée du cyanure de fer. Si on compare l'intensité de ce dégagement à celle dont le cyanure ferreux pur obtenu par dégradation thermique du ferrocyanure d'ammonium (9) est le siège, il semble que dans les cas que nous avons étudiés, son intensité soit nettement plus faible. Les faits observés s'interprètent cependant d'une façon satisfaisante en admettant une action stabilisatrice exercée par le cyanure alcalin sur le cyanure ferreux comme conséquence de leur liaison complexe.

II. *Ferrocyanures d'éléments alcalinoterreux et terreux.*

L'aptitude réactionnelle interne sous l'action du facteur température présente ici un intérêt assez grand dû à l'affinité particulière de ces éléments pour le carbone et l'azote.

Nous avons en effet signalé plus haut que le ferrocyanure de lithium se transformait graduellement vers 600° en cyanamide. Or, les analogies chimiques de cet élément avec les alcalino-terreux s'observent aussi bien dans ses propriétés chimiques que physiques. On peut avec raison attendre une transformation régulière des ferrocyanures en cyanamides comme résultat de l'action catalysante du fer provenant de la décomposition de l'anion sur le cyanure alcalino-terreux.

S'il est peu vraisemblable d'espérer parvenir à isoler ces cyanures

(8) Il nous semble légitime d'assimiler le cyanogène obtenu par chauffage de $Na^4[Fe(CN)^6]$ par Hackspill et Pinck (*Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. 49, p. 60) à de l'acide cyanhydrique provenant de cette action.

(9) Mittasch, Kuss et Emert, *Z. anorg. Chem.*, 1928, t. 170, p. 198.

dans ces conditions contrairement à ce que pensait en particulier W. Eidmann (10) cette étude présente la possibilité de déterminer leur domaine d'existence et celui de leur transformation en cyanamide ou nitrure

1° *Ferrocyanure de glucinium.* — Ne trouvant par nos recherches bibliographiques aucune description des propriétés et de la préparation de ce sel nous l'avons préparé d'après le mode opératoire suivant :

L'acide ferrocyanhydrique est isolé sous forme de combinaison avec l'acide chlorhydrique et ajouté rapidement à une dispersion d'hydroxyde de glucinium dans l'eau froide. La solution limpide obtenue présente au bout de quelques minutes un abondant précipité blanc de ferrocyanure de glucinium.

Après essorage et lavage à l'alcool le ferrocyanure de glucinium est séché sous vide sur l'acide sulfurique.

Analyse. Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0,1600 g.; N^2, 30,7 cm^3 à 0°, sous 760 mm. N 0/0 24,10.

Dosage du fer et du glucinium. — Subst., 1,0848 g.; Pds $Fe^2O^3 + GlO$, 0,3985 g.

Dosage du fer par MnO^4K. — Subst., 1,0848 g.,; $MnO^4K\,n/10$ 30,9 cm^3, Fe^2O^3, 0,2465 g.

Le calcul donne, sur la base de ces dosages, 1,94 atome de glucinium et 6,05 atomes d'azote pour un atome de fer. La tenenr en eau calculée par différence permet d'assigner au produit utilisé la composition : $Fe(CN)^6Gl^2.6,8H^2O$.

La grande différence d'aspect du produit desséché avec celui qu'il présente lorsqu'il est en contact avec son eau-mère, fait penser qu'au moment de l'analyse il avait déjà perdu une partie appréciable de son eau de cristallisation, car il est vraisemblable que la tension de vapeur des hydrates d'ordre élevé est plus grande que celle régnant dans le dessiccateur.

La dégradation thermique rapportée à 1 g. de matière a été effectuée sous vide dans un appareil étanche muni d'un manomètre, dans les mêmes conditions que celles des cyanures complexes d'éléments monovalents. Jusqu'à 200° le sel ne cède que de l'eau. Entre 200 et 320° la montée de température s'effectuant sur une durée de 15 heures, il y a en plus dégagement de 28 cm^3 d'azote, accompagnés de carbonate d'ammonium. Jusqu'à la température de 385° atteinte au bout de 11 heures, il y a dégagement de 13 cm^3 d'azote, accompagnés encore d'une grande quantité de carbonate d'ammonium et de traces d'acide cyanhydrique libérée par hydrolyse. En maintenant 18 heures à 460° il y a libération de 11 cm^3 d'azote qui, comme dans l'intervalle précédent, sont encore accompagnés d'acide cyanhydrique et de carbonate d'ammonium. Par contre, en maintenant 15 heures à 510°, on observe le dégagement de 100 cm^3 présentant une teneur de 85 0/0 en azote. Le reste étant formé par les produits d'hydrolyse habituels.

(10) W. EIDMANN, *J. prakt. Chem.*, 1899, (II), t. 59, p. 8.

Analyse du résidu solide.

La recherche de cyanure, cyanamide et ferrocyanure est négative. Le dosage d'azote total par Kjehldahl indique une teneur de 9,8 0/0.

Ces données expérimentales conduisent à interpréter l'évolution du ferrocyanure de glucinium de la façon suivante :

Le dégagement d'azote observé au-dessus de 200° correspond à une transformation du cyanure de glucinium en nitrure alors que la grande solidité de liaisons des dernières molécules d'eau d'hydratation provoque une libération graduelle d'acide cyanhydrique ou de ses produits d'hydrolyse.

Le schéma de la transformation principale prend la forme :

$$[3Fe(CN)^6]Gl^2 \xrightarrow{>200^\circ} 6(CN)Gl^2 + [Fe(CN)^3]^3$$
$$6(CN)Gl^2 \rightarrow 2Gl^3N^2 + 12C + 4N^2 \qquad [Fe(CN)^3]^3 \xrightarrow{>400^\circ} 3Fe + 6C + 3N^2$$

tandis que la réaction d'hydrolyse conduit d'une part à la formation de glucine et acide cyanhydrique ou de carbonate d'ammonium. L'importance de cette réaction secondaire peut se chiffrer par la différence entre la teneur en azote total, 11,3 0/0 du résidu, calculé sur la base de l'équation correspondant à la transformation principale et le chiffre expérimental de 9,8.

Cette étude met en évidence d'une façon tout à fait nette l'instabilité du cyanure de glucinium qui se transforme en nitrure à partir de 200° dans le cas où il fait partie du ferrocyanure.

2° *Ferrocyanure de magnésium.* — L'étude de sa décomposition sous l'action de températures croissantes a déjà été faite par Fichter et Suter (11) en opérant à la pression atmosphérique dans un courant d'azote. Ces auteurs résument leurs observations par les schémas suivants :

Au-dessus de 200° : $[Fe(CN)^6]Mg^2 \rightarrow 2(CN)^2Mg + C^2Fe + N^2$
tandis qu'au-dessus de 400° la dégradation s'effecturait conformément à : $3[Fe(CN)^6Mg \rightarrow 2N^2Mg^3 + 3C^2Fe + 7N^2 + 12C$

Globalement l'action de la température sur ce ferrocyanure est identique à celle qu'elle exerce sur le ferrocyanure de glucinium. Il est légitime cependant de faire remarquer qu'il est peu vraisemblable d'admettre dès 200° un dégagement d'azote comme résultat de la décomposition du cyanure ferreux. Nous nous sommes proposé de rechercher les produits de dégradation intermédiaire du cyanure de magnésium dans l'intention de parvenir à une interprétation satisfaisante de ce dégagement d'azote.

Le mode opératoire suivi a été le même que dans l'étude précédente. Le ferrocyanure de magnésium préparé par neutralisation du composé de l'acide ferrocyanhydrique par la magnésie ne cède son eau de cristallisation qu'avec la plus grande difficulté. En effet,

(11) Fichter et Suter, *Helv. Chim. Acta*, 1922, t. 5, p. 396.

par chauffage sous vide à 150° en présence de P^2O^5; pendant 50 heures il n'est qu'incomplètement déshydraté comme le démontre la présence régulière d'acide cyanhydrique ou de ses produits d'hydrolyse dans les prélèvements gazeux analysés.

Nos observations peuvent se résumer de la façon suivante :

Le commencement du dégagement d'azote est compris entre 200° et 230°, mais maintenu à 330° pendant 15 heures la phase gazeuse est formée par un mélange ne contenant que 25 0/0 d'azote. En 12 heures à 400° on parvient à un mélange contenant 85 0/0 d'azote accompagné encore d'acide cyanhydrique et de vapeur d'eau. A partir de 450°, on n'obtient plus que de l'azote pur.

Par contre, l'examen de la composition du solide dans ces divers intervalles de température conduit à l'obtention de la cyanamide au voisinage de 450°. Cette dernière n'a jamais été constatée en teneur dépassant 2 à 3 0/0 et d'autre part elle disparaît totalement vers 500°. En outre, maintenu à cette température une vingtaine d'heures, le produit est exempt de cyanure et de ferrocyanure, et l'azote total dosé correspond uniquement an nitrure formé conformément au schéma proposé par Fichter et Suter.

La cyanamide de magnésium est donc à considérer comme une configuration instable se décomposant en nitrure, carbone et azote suivant le schéma :

$$3CN^2Mg \rightarrow N^2Mg^3 + 3C + 2N^2$$

D'autre part, comme cette transformation se produit nécessairement au détriment du cyanure, il est légitime de lui attribuer le dégagement d'azote observé au voisinage de 200°. Le schéma de dégradation du ferrocyanure de magnésium prendra la forme :

$$3\,[Fe(CN)^6]Mg \xrightarrow{>200°} 6(CN)^2Mg + [Fe(CN)^2]^3$$

$$6(CN)^2Mg \rightarrow 6CN^2Mg + 6C \qquad [Fe(CN)^2]^3 \rightarrow 3Fe + 6C + 3N^2$$

$$6CN^2Mg \rightarrow 2N^2Mg^3 + 6C + 4N^2$$

3° *Ferrocyanure de calcium.* — L'étude de sa dégradation thermique a déjà été faite par Pincass (12) qui observe au-dessus de 630° une décomposition graduelle conforme au schéma :

$$[Fe(CN)^6]Ca^2 \xrightarrow{>600°} 2CN^2Ca + Fe + N^2 + C^2N^2$$

Nos résultats confirment la formation de cyanamide. Par chauffage de 4 heures à 650°, nous avons obtenu un rendement atteignant 75 0/0 de ce qui exige le schéma proposé. Par contre si nous n'avons pas été à même de constater la présence de cyanogène dans la phase gazeuse, la déshydratation de ce ferrocyanure présente les mêmes difficultés que dans le cas des sels de Gl et Mg. C'est la raison pour laquelle nous avons observé un dégagement d'acide cyanhydrique accompagné de ses produits d'hydrolyse jusqu'au-dessus de 500°.

(12) Pincass, *Chem. Ztg.*, 1922, t. 46, p. 661.

4° *Ferrocyanure de strontium.* — Ce sel présente un comportement identique et l'on obtient en 4 heures à 650° un taux de transformation atteignant 68 0/0 en cyanamide suivant le schéma :

$$[Fe(CN)^6]Sr \longrightarrow 2CN^2Sr + Fe + 4C + 2N^2$$

5° *Ferrocyanure de baryum.* — L'apparition de la cyanamide est moins rapide que dans le cas des sels précédents car dans les mêmes conditions on n'en peut doser que 20 0/0.

L'étude de l'évolution de sels mixtes de potassium et de Ca, Sr ou Ba, conduit dans le cas des deux premiers éléments alcalino-terreux à des résultats presque identiques aux précédents. Par contre, dans le cas du sel $[Fe(CN)^6]BaK^2$ l'apparition de cyanamide n'a été observée que par chauffage vers 800°.

On peut conclure que la méthode de préparation des cyanures alcalino-terreux par calcination des ferrocyanures correspondants n'a aucune chance de succès. Par contre, ces résultats permettent de souligner une fois de plus le caractère nettement alcalino-terreux de l'élément lithium, tandis que les éléments glucinium et magnésium s'écartent nettement de ces derniers par l'instabilité de leur cyanamide.

6° *Ferrocyanure de zinc.* — Comme dans le cas des sels précédents sa déshydratation s'accompagne de dégagement d'acide cyanhydrique ou de carbonate d'ammonium. Par chauffage de 24 heures sous vide phosphorique à 250° il n'est pas encore anhydre.

Maintenu 15 heures à 350°, il a déjà subi une altération le transformant en une masse noire. Un dégagement d'azote s'observe déjà entre 320 et 350°. Son intensité atteint jusqu'à 2 cm^3 à l'heure par g. de sel au voisinage de 400°. En même temps commence d'apparaître un sublimé gris de cyanure de zinc auquel se mélange graduellement du zinc métallique. Après avoir été soumis à la température de 550° pendant 20 heures, le résidu solide présente une teneur de 15 0/0 en cyanamide.

La dégradation thermique correspond donc au schéma :

$$[Fe(CN)^6]Zn^2 \xrightarrow{>300°} 2(CN)^2Zn + ((CN)^2Fe)N$$

$$2(CN)^2Zn \downarrow \quad 2Zn + 4C + 2N^2 \qquad ((CN)^2Fe)N \xrightarrow{>440°} Fe + 2C + N^2$$

$$2(CN)^2Zn \xrightarrow{550°} 2CN^2Zn + 2C \uparrow 2Zn + 4C + 2N^2$$

7° *Ferrocyanure de cadmium.* — Ce sel présente une stabilité thermique nettement plus grande que celle du ferrocyanure de zinc. Maintenu 24 heures à 350°, il est resté blanc et n'a cédé que 3 cm^3 d'azote pour un gramme de sel. Par contre à partir de 360°, on aperçoit la formation d'un sublimé de cadmium en même temps qu'augmente l'intensité du dégagement d'azote. Après 20 heures à 430° il présente une couleur grise et a fourni 20 cm^3 de gaz contenant 80 0/0 d'azote. Au-dessus de 500° on obtient de l'azote pur, mais on n'observe la formation de cyanamide qu'au-dessus de 600°. Comme le cadmium distille régulièrement à partir de 400°, il

est évident qu'il ne provient que d'une lente décomposition du cyanure en ses éléments car il n'y a pas de cyanogène dans la phase gazeuse. La formation de cyanamide au-dessus de 600° est à attribuer à l'action catalysante du fer. Le schéma de décomposition est de la forme suivante :

$$[Fe(CN)^6]Cd^2 \xrightarrow{>360^\circ} 2(CN)^2Cd + (Fe(CN)^2)N$$

$$2(CN)^2Cd \xrightarrow{600^\circ} 2Cd + 4C + 2N^2 \qquad (Fe(CN)^2)N \rightarrow Fe + 2C + N^2$$

$$2(CN)^2Cd \xrightarrow{600^\circ} 2CN^2Cd + 2C \rightarrow 2Cd + 4C + 2N^2$$

A aucun moment au cours de cette dégradation, comme du reste dans celle du ferrocyanure de zinc, nous n'avons pas observé d'indices de formation transitoire de nitrure.

D'autre part, dans le cas de ces ferrocyanures d'éléments à caractère de métaux lourds, les cyanamides obtenues ne sont que des configurations instables se transformant en présence de fer assez rapidement en métal, carbone et azote. Ces ferrocyanures de zinc et de cadmium constituent donc des combinaisons qui se distinguent, dans leur évolution, sous l'action de la température, de ceux de magnésium et de glucinium d'une part, en ne formant pas de nitrure, et d'autre part, des alcalino-terreux proprements dits, par la décomposition totale de leurs cyanamides.

Nous prions Monsieur M. Gottesdiener de trouver ici nos remerciements pour avoir bien voulu exécuter de nombreux essais d'orientation nous ayant été fort utiles dans l'exécution de ces recherches.

(Ecole de Chimie de Mulhouse.)

N° 33. — La thionylaniline comme réactif en chimie organique, son emploi pour la caractérisation des acides à l'état d'anilides; par MM. P. CARRÉ et D. LIBERMANN.

(25.1.1933.)

Etude de la réaction de la thionylaniline avec les alcools et avec les acides organiques. Les alcools restent inaltérés ou sont déshydratés. Les acides sont transformés en anilides correspondantes.

La thionylaniline C^6H^5-N=S=O, s'obtient avec la plus grande facilité et avec un excellent rendement par l'action du chlorure de thionyle sur le chlorhydrate d'aniline en suspension dans le benzène (1).

Nous nous sommes proposés de rechercher si ce composé peut réagir de manière analogue à l'isocyanate de phényle : 1° sur les alcools, par addition pour former des composés du type C^6H^5.NH.SO(OR) ; 2° sur les acides, pour donner des anilides, suivant

(1) Michaelis et Herz, *Ber.*, 1891, t. **24**, p. 746.

$$R.COOH + C^6H^5.N{=}SO = R.CO.NH.C^6H^5 + SO^2$$

La seconde de ces prévisions seule, s'est trouvée vérifiée.

Les alcools ne réagissent pas, par addition. sur la thionylaniline. Ils restent inaltérés ou bien sont déshydratés en carbures éthyléniques ; c'est ainsi que la thionylaniline se dissout sans altération dans l'alcool absolu bouillant ; que l'alcool butylique normal est déshydraté à l'ébullition par la thionylaniline pour donner du butylène en majeure partie polymérisé, du gaz sulfureux et de l'aniline ; les alcools secondaires et les alcools tertiaires aliphatiques sont déshydratés plus facilement encore. Il ne se produit pas non plus de réaction par addition des alcools avec la thionylaniline en présence de la pyridine, qui, dans certains cas facilite l'action de l'isocyanate de phényle. Le phénol ne réagit pas sur la thionylaniline à 185°.

Les acides, chauffés avec la thionylaniline, peuvent réagir avec formation d'anilides correspondantes.

La réaction se produit à des températures variables et avec des facilités très diverses selon la nature de l'acide.

Elle est aisément réalisée dans le cas des acides saturés de la série grasse. L'acide formique réagit, dès la température ordinaire, avec échauffement pour donner la formanilide ; les acides acétique, *n*-butyrique, caprique, stéarique, phénylacétique, chauffés avec une proportion équimoléculaire de thionylaniline, jusqu'à la température à laquelle commence le dégagement de gaz sulfureux (110 à 180° suivant l'acide), fournissent les anilides correspondantes.

Les acides aromatiques, comme l'acide benzoïque, les acides naphtoïques, réagissent aussi avec la thionylaniline, à chaud, mais il se forme dans ce cas très peu d'anilide correspondante ; la réaction donne principalement des matières colorées (vert, bleu ou violet foncé) contenant du soufre.

La présence d'une liaison non saturée dans l'acide peut troubler la réaction. Ainsi, l'acide diméthylacrylique ne réagit pas sur la thionylaniline à 180-190°. L'acide cinnamique réagit de manière complexe, avec dégagement de gaz sulfureux, d'hydrogène sulfuré et production de résines dont nous n'avons pu séparer d'anilide. Si la liaison non saturée est assez éloignée de la fonction acide, l'anilide se forme régulièrement ; ainsi les acides undécylénique et oléique sont transformés en anilides dans les mêmes conditions que les acides saturés de la série grasse.

Les acides bibasiques réagissent également sur la thionylaniline avec production d'anilides. L'acide oxalique, chauffé avec 2 mol. de thionylaniline fournit la dianilide correspondante. L'acide malonique ne donne que des produits résineux incristallisables (il en est de même avec l'isocyanate de phényle). Les acides succinique, glutarique et sébacique, donnent aussi les dianilides correspondantes. L'acide phtalique est transformé par la thionylaniline en anile phtalique $C^6H^4(CO)^2N.C^6H^5$.

La thionylaniline peut donc être utilisée pour caractériser la plupart des acides à l'état d'anilides. Le réactif n'est pas à con-

seiller pour les acides aromatiques dans lesquels le groupe acide est directement fixé sur le noyau, ni dans la série malonique, ai pour certains acides non saturés, spécialement lorsque la liaison non saturée se trouve an voisinage de la fonction acide.

N° 34. — Sur les acétopyruvates d'alcoylidène ; par M. Albert KIRRMANN.

(2.2.1933.)

L'acide pyruvique se condense avec les aldéhydes de la série grasse en présence d'anhydride acétique. Les composés obtenus, jusqu'ici considérés comme produits par aldolisation, possèdent en réalité une structure d'acétopyruvates d'alcoylidène. Ils forment des dérivés cristallisés, mais sont décomposables par l'eau avec une grande facilité. Leur hydrolyse a été étudiée par la conductibilité électrique en fonction du temps.

On sait que les aldéhydes possèdent dans une certaine mesure des propriétés de glycols. Ces propriétés se manifestent en particulier par l'obtention de diacétates d'alcoylidène. Mais il ne semble pas qu'on connaisse beaucoup de dérivés dissymétriques, où les deux fonctions alcool hypothétiques sont éthérifiées par deux acides différents. On peut citer les dérivés chloracétylés qu'on a pu obtenir quelquefois, et qui se décomposent rapidement par l'eau, puis surtout les dérivés obtenus par Rübencamp (1) : l'acétopropionate d'éthylidène et quelques autres.

L'action d'un mélange d'acide pyruvique et d'anhydride acétique sur une aldéhyde quelconque de série grasse conduit à de pareils éthers-sels mixtes d'après l'équation générale :

$$R.CHO + CH^3CO.COOH + (CH^3CO)^2O \longrightarrow R.CH(OCOCH^3)(OCO.COCH^3) + CH^3COOH$$

Cette réaction n'est d'ailleurs que partielle. On obtient en effet simultanément le diacétate par action de l'anhydride acétique seul sur l'aldéhyde. La distillation sépare les deux produits. Le diacétate donne le même éther dissymétrique par action directe sur l'acide pyruvique.

L'expérience a été réalisée pour la première fois par Wohl et Maag (2) dans l'exemple de l'aldéhyde acétique. Ces auteurs ont obtenu le produit incidemment et indiquent comme seule donnée descriptive son point d'ébullition. Ils considèrent le corps comme résultant d'une aldolisation, suivie d'acétylation, et proposent la formule suivante :

(I)
$$\begin{array}{l} CH^3.CH.CH^2.CO.COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O.CO.CH^3 \end{array}$$

(1) Rübencamp, *Lieb. Ann. Chem.*, 1884, t. **225**, p. 281.
(2) Wohl et Maag, *Ber. dtsch. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3292.

Ce corps devait avoir les propriétés d'un acide cétonique et conduire à des dérivés intéressants. J'en ai repris l'étude, et j'ai commencé par généraliser la synthèse en l'appliquant à d'autres aldéhydes, sans mettre d'abord la formule en discussion (3). Mais l'étude de ces composés a montré bientôt que la formule I n'etait pas justifiée par leurs propriétés et qu'il convenait d'admettre une autre structure. Celle qui est effectivement compatible avec toutes les propriétés correspond à des acétopyruvates d'alcoylidène :

(II) $$R.CH<\begin{matrix}O.CO.CH^3\\O.CO.CO.CH^3\end{matrix}$$

La synthèse a été effectuée avec les aldéhydes acétique, propionique, butyrique et œnanthylique. La réaction s'applique également à l'acroléine. Dans ce dernier exemple pourtant. le produit n'a pas été obtenu à l'état de pureté malgré des rectifications répétées. Tous les corps obtenus sont liquides, distillables dans le vide, possèdent une légère exaltation de la réfraction moléculaire. Les trois premiers sont un peu solubles dans l'eau.

Les points d'ébullition sont étonnamment bas si l'on envisage la formule I. Le composé dérivé de l'aldéhyde acétique bout à 98° sous 11 mm. Or parmi les acides-alcools acétylés connus, l'acide acétoxybutyrique bout à 132° sous 12 mm. Le fait d'intercaler dans la molécule un groupe CO ne peut certainement qu'élever le point d'ébullition. Par contre le point d'ébullition est beaucoup plus compatible avec la formule II. Comparés aux propionates, les pyruvates bouillent environ 25° plus haut ; c'est à peu près la différence entre l'acétopropionate d'éthylidène (178°) et le composé de Wohl et Maag (102° sous 15 mm.).

Les composés obtenus ne sont pas très stables. La distillation sous pression ordinaire suffit pour les décomposer en partie. On ne peut donc les distiller que dans le vide. Quand on les a conservés pendant quelques semaines, même en tube scellé, une nouvelle distillation donne toujours des produits de tête, renfermant de l'acide pyruvique. On n'est donc jamais sûr d'une pureté parfaite.

Le groupe cétonique peut se déceler par la formation de semicarbazones et de paranitrophénylhydrazones.

La propriété dominante de ces corps est leur facilité d'hydrolyse. La solution aqueuse donne immédiatement la réaction colorée de Simon, caractéristique de l'acide pyruvique. Au bout de quelques heures à la température ordinaire et très vite à chaud, on peut caractériser ce produit d'hydrolyse par sa phénylhydrazone.

Cherchant d'abord à mettre en évidence la fonction acide qu'implique la formule I, j'ai essayé d'obtenir des sels. Tous ces essais ont échoué. Les essais de titrage acidimétrique, même effectués très rapidement, n'ont jamais donné le moindre virage pour une molécule d'alcali. Par addition d'un excès d'alcali avec titrage en retour, on constate une consommation de deux molécules d'alcali. Le même essai de titrage appliqué aux semi-carbazones montre une hydrolyse analogue, bien que ces dérivés soient nettement plus

(3) Kirrmann, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 750.

stables que les corps cétoniques. Ils peuvent, en effet, être recristallisés dans l'eau bouillante.

Des essais d'éthérification par l'alcool absolu ont de même conduit à une alcoolyse avec formation de pyruvate d'éthyle, identifié par sa phénylhydrazone.

L'hydrolyse par l'eau pure en solution diluée a été soumise à une étude cinétique. Il en résulte qu'elle est totale, à froid, en peu de jours. L'allure de la courbe n'a pas permis de conclusion nette.

Cette étude a été faite par deux méthodes. Le titrage au bisulfite du groupe carbonyle a donné une première indication. L'étude de la conductibilité électrique dans un thermostat à 25° a permis de préciser les résultats.

Le fait que l'hydrolyse mette en liberté la totalité de l'acide pyruvique, est parfaitement normal quand on adopte la formule II. Il est difficilement compatible avec la formule I. Celle-ci ferait bien comprendre la mise en liberté de l'acide acétique, mais on ne peut nullement prévoir une dissociation de l'acide alcool : $R.CH(OH).CH^2.CO.COOH$ (III). Ni les acides β-alcools, ni les aldols ne se scindent dans ces conditions. Or les tentatives d'isoler le corps alcoolique III ont échoué.

La formule I permet d'envisager une oxydation. Comme pour l'acide pyruvique on s'attend à un départ de gaz carbonique. On doit alors obtenir un acide β-alcool ou son dérivé acétylé. Or ces acides sont connus, ils sont assez stables et seraient certainement isolables s'ils se formaient. $CH^3.CH{<}\begin{smallmatrix}CH^2.COOH\\ O.COCH^3\end{smallmatrix}$.

De nombreux essais d'oxydation ont été faits et n'ont jamais permis d'isoler autre chose que de l'acide acétique. L'eau oxygénée et le permanganate agissant en solution aqueuse, ces échecs sont très compréhensibles après les remarques ci-dessus sur l'hydrolyse. Il fallait recommencer l'expérience en milieu anhydre. La solution classique, permanganate dans l'acétone, n'a encore donné que de l'acide acétique. Pour éviter encore plus sûrement toute possibilité d'hydrolyse, on a pris comme solvant l'anhydride acétique, forcément tout à fait exempt d'eau. Ce corps dissout fort bien le permanganate et l'on possède ainsi un mélange oxydant commode et efficace. Là encore il a été impossible d'isoler autre chose qu'une partie du corps inaltéré.

Enfin une expérience cruciale devait décider entre les deux formules : l'une seule prévoyait, par sa fonction acide, un hydrogène actif décelable par la méthode de Zerewitinoff (iodure de méthylmagnésium dans l'oxyde d'amyle). L'expérience a donné des résultats sinon nuls, du moins très faibles (0,05 à 0,07 atome d'hydrogène actif par molécule de corps). L'absence de fonction acide est ainsi nettement démontrée.

Dans l'ensemble, toutes ces observations appuient la formule II et infirment la formule I :

1° Les points d'ébullition;
2° L'impossibilité de former des sels ;
3° L'hydrolyse totale;
4° Les essais d'oxydation ;

5° L'absence d'hydrogène actif.

Nous ajouterons une dernière observation dans le même sens :

6° La formule I fait prévoir la possibilité de réaliser la même synthèse avec un éther pyruvique. La formule II par contre nécessite l'intervention d'une fonction acide libre. Un essai de réaction effectué avec du pyruvate d'éthyle n'a donné aucun résultat.

Un seul résultat expérimental était en faveur de la formule I. Le trichlorure de phosphore, sans action à froid, agit sur le composé quand on chauffe légèrement au B.-M. Il se produit une masse visqueuse d'où l'on arrive à retirer avec peine quelques gouttes d'un produit distillable, halogéné. Par deux rectifications, on isole une quantité extrêmement faible d'un corps semblant correspondre à un palier de distillation. Dans un premier essai, les constantes physiques et la teneur en chlore se sont accidentellement accordées avec l'hypothèse de la formation d'un chlorure d'acide. Cette conclusion, adoptée dans une note préliminaire (3), n'est pas du tout justifiée, puisque la répétition de l'expérience a conduit à des propriétés sensiblement différentes et que le palier d'ébullition n'est pas accusé d'une façon suffisante. Le produit obtenu est certainement loin d'être un corps pur et aucune conclusion sur lui ne semble permise.

Partie expérimentale.

Synthèse. — 85 g. d'acide pyruvique, 110 g. d'anhydride acétique et 50 g. d'aldéhyde acétique sont chauffés au réfrigérant ascendant à 100° pendant quelques heures, puis distillés dans le vide. On recueille de l'acide acétique, de l'anhydride, puis de l'acétate d'éthylidène et de l'acide pyruvique, enfin 65 g. de produit passant aux environs de 100° sous 15 mm., ce qui correspond à un rendement voisin de 40 0/0. Les distillations ultérieures en vue d'une purification poussée en font toujours perdre une partie sensible.

La paraldéhyde donne le même résultat.

Les homologues supérieurs ont donné dans les mêmes conditions des rendements un peu moindres.

Produits obtenus :

1° Avec l'aldéhyde acétique : *acétopyruvate d'éthylidène*, Eb_{14} : 98° ; $d_{18} = 1,152$; $n_D^{18} = 1,4222$; R. M. = 38,39 (théorique 37,73) ; solubilité dans l'eau environ 10 0/0.

Les solubilités sont déterminées par une méthode grossière et n'ont, par conséquent, qu'une valeur approchée. On a mis dans un tube gradué des volumes connus de produit et d'eau, on a agité énergiquement pendant quelques minutes, on a laissé reposer et on a lu le niveau de la surface de séparation. Ayant vérifié que le produit ne dissout pratiquement pas d'eau, on calcule la solubilité.

Semicarbazone, recristallisée dans l'alcool absolu ou dans l'eau bouillante, F. 179°.

Analyse. — Subst., 0,1867 g. — Trouvé : N 0/0, 18,55. — Calculé : 18,20.

Para-nitrophénylhydrazone, recristallisée dans l'acide acétique, F. 195°.

Analyse. — Subst., 0,1865 g. — Trouvé : N 0/0, 13,8. — Calculé : 13,6.

2° Avec l'aldéhyde propionique : *acétopyruvate de propylidène.* Eb_{16} : 108-109°; $d_{19} = 1,1223$; $n_{19} = 1,4231$. R. M. 42,68 (th. 42,35), solubilité 6 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2534 g. — Trouvé : C 0/0, 51,35, H 0/0, 6,32. — Calculé : C 0/0, 51,06 ; H 0/0, 6,38.

Semicarbazone. F. 168°.

Analyse. — Subst., 0,2421 g. — Trouvé : N 0/0, 17,25. — Calculé : 17,14.

Para-nitrophénylhydrazone, F. 199°.

Analyse. — Subst., 0,1728 g. — Trouvé : N 0/0, 12,95. — Calculé : 13,00.

3° Avec l'aldéhyde butyrique normale : *acétopyruvate de butylidène.*

Eb_{10} : 114°; $d_{22} = 1,085$; $n_{22} = 1,425$. R. M. 47,61 (th. 46,97), solubilité 3 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2431 g. — Trouvé : C 0/0, 59,26 ; H 0/0, 8,49. — Calculé : C 0/0, 59,01 ; H 0/0, 8,26.

Semicarbazone, F. 132°.

Paranitrophénylhydrazone, F. 177°.

Analyse. — Subst., 0,2101 g. — Trouvé : N 0/0, 12,65. — Calculé : 12,45.

4° Avec l'œnanthol : *acétopyruvate d'œnanthylidène* :

Eb_{10} : 145° ; $Eb_{2,5}$: 121° ; $d_{21} = 1,0291$; $n_{21} = 1,4324$. R. M. 64,59 (th. 60,83), solubilité dans l'eau négligeable.

Semicarbazone, dissoute dans l'éther et précipitée par l'éther de pétrole, F. 75°.

Analyse. — Subst., 0,1905 g. — Trouvé : N 0/0, 13,98. — Calculé : 13,95.

5° Avec l'acroléine : *acétopyruvate d'acrylidène.* Le produit est manifestement impur, bien que ses propriétés, comparées avec celles de son analogue saturé, ne laissent pas de doute sur son identité.

Eb_{19} : 108-109° ; $d_{23} = 1,124$; $n_{23} = 1,440$.

Analyse. — Subst., 0,2734 g. — Trouvé : C 0/0, 50,68 ; H 0/0, 6,01. — Calculé : C 0/0, 51,61 ; H 0/0, 5,37.

Quant aux diacétates obtenus, voici quelques constantes :

Diacétate d'éthylidène, déjà connu (4) : Eb_{15} : 65°; $d_{17} = 1,0736$; $n_{17} = 1,4016$. R. M. 33,09 (th. 33,21).

Diacétate de propylidène, déjà préparé par Wegscheider et Späth (4) : Eb_{14} : 77° ; $d_{18} = 1,047$; $n_{18} = 1,409$. R.M. 37,60 (th. 37,78).

Diacétate de butylidène, non encore décrit : Eb_{12} : 86° ; Eb_{760} : 195° (corr.) ; $d_{21} = 1,013$; $n_{21} = 1,4110$. R. M. 42,64 (th. 42,47).

Essai de formation de sel d'argent. — On a ajouté au dérivé éthylique une quantité calculée de solution d'ammoniaque dans l'alcool, puis immédiatement du nitrate d'argent, également dissous dans l'alcool. Il s'est formé lentement un précipité blanc, contenant 61 0/0 d'argent. C'était donc un mélange d'acétate et de pyruvate.

(4) Wegscheider et Spath, *Monatsh. Chem.*, 1909, t. 30, p. 845.

Essai de titrage. — En présence de phtaléine, l'addition de soude décinormale commence à faire apparaître une coloration fugitive vers 1,8 molécules d'alcali par molécule de produit. La décoloration met plusieurs secondes ponr une goutte à 1,9 et persiste pendant plusieurs minutes lorsqu'on approche de la valeur 2. L'addition d'un faible excès (1 à 5 0/0) de soude et le titrage en retour après un repos d'environ une heure, a donné pour le virage des chiffres extrêmement voisins de 2. Voici quelques valeurs :

Dérivé éthylique, 1,98; sa semicarbazone, 1,99; dérivé butylique, 1,97; dérivé œnanthylique, 2,01.

Après un repos prolongé en présence d'un excès d'alcali, on obtient des chiffres plus élevés par suite d'une altération de l'aldéhyde formée.

Hydrolyse. — 1° Par dosage de carbonyle. Le composé est mis en solution aqueuse diluée (moins de 1 0/0). On dose le groupe earbonyle sur des prélèvements successifs. Le dosage est effectué par titrage à l'iode du sulfite libéré de la combinaison bisulfitique (5). Les essais effectués avec un acide pyruvique fraîchement distillé et de titre vérilié par acidimétrie, avec le pyruvate de sodium et avec l'aldéhyde butyrique fraîchement distillé, ont toujours donné un défaut de 2 à 4 0/0.

Les composés étudiés, étant des pyruvates, doivent être justiciables de la même méthode de dosage. On s'attend donc que par suite de l'hydrolyse, la teneur en groupe carbonyle dosable passe de 1 à 2 pour une molécule, d'après l'équation :

$$R.CH(OCOCH^3)OCOCOCH^3 + H^2O \rightarrow RCHO + CH^3COOH + CH^3COCOOH$$

En réalité les chiffres ont toujours été inférieurs à 1 au début de l'expérience (0,85 à 0,90) pour augmenter d'abord très vite, puis lentement et tendre vers une limite à peu près double du chiffre du début. Au bout de plusieurs jours, la teneur dosable commence à diminuer légèrement. Cela est dû en partie à une altération lente de l'acide pyruvique, comme on peut le vérifier avec une solution pure.

Voici, par exemple, une série de dosages (dérivé butylique, solution à 0,0493 molécule par litre, température du laboratoire) :

0,3	1	5	8 1/2	24	100	200	(temps en heures)
0,92	0,945	1,07	1,19	1,50	1,77	1,70	(CO dosé par molécule)

Le dosage au bisulfite semble entaché d'erreurs systématiques par défaut. Certaines de ces erreurs peuvent être dues à l'action du réactif sur les corps assez fragiles. C'est pourquoi il était utile de vérifier et de préciser ces résultats par une méthode plus nette.

2° *Par mesure de conductibilité.* — Une solution diluée dans de l'eau bidistillée, de conductibilité négligeable, a été placée dans un thermostat à 25°. On a mesuré la conductibilité à cette même température. Elle est attribuable à l'acide pyruvique d'une façon prati-

(5) Ripper, *Monatsh. Chem.*, 1900, t. 21, p. 1079.

quement totale. L'acide acétique possède en effet, à concentration moléculaire égale, une conductibilité beaucoup plus faible. En plus sa dissociation est très fortement diminuée par la présence d'un acide beaucoup plus fort que lui. L'influence négligeable d'une addition d'acide acétique à l'acide pyruvique a d'ailleurs été vérifiée par un essai De la conductibilité de la solution, on peut donc déduire la concentration en acide pyruvique, c'est-à-dire le degré d'hydrolyse du produit. Les mesures ont été faites avec les dérivés éthylique et propylique. La conductibilité vers laquelle tend la solution est toujours très voisine et généralement un peu supérieure à celle de l'acide pyruvique pur à concentration moléculaire égale. Il est ainsi prouvé avec netteté que la décomposition est totale.

Voici quelques chiffres :

Acétopyruvate	Volume moléculaire en litres	Vitesse initiale en molécule par heure	Conductib. limite	Limite théorique
d'éthylidène	52,2	1,55 × 10^{-3}	25,9 × 10^{-4}	25,0 × 10^{-4}
	26,3	3,17	39,6	39,0
de propylidène	45,6	1,44	27,2	27,2
	28,9	2,03	36,5	36,8

Essais au trichlorure de phosphore. — Dans un premier essai le palier a semblé être entre 52 et 55° sous 12 mm. Le produit avait la densité $d = 1,215$ et contenait 18 0/0 de chlore. Dans un deuxième essai le produit recueilli entre 55 et 60°, sous 16 mm., ne contenait que 13,4 0/0 de chlore.

(Faculté des Sciences de Bordeaux.)

N° 35. — Sur les aldéhydes α.β-éthyléniques à chaîne linéaire, par M. Raymond DELABY et Mme S. GUILLOT-ALLÈGRE.

(7.2.1933.)

Le but de ce travail a été de chercher une méthode générale de préparation des aldéhydes acycliques R-CH=CH-CHO, désignés sous les noms d'*aldéhydes-β-alcoylacryliques* ou de *β-alcoylacroléines*. La série des transformations effectuées au départ de l'acroléine se résume ainsi :

CH^2=CH.CHO ⟶ CH^2=CH.CHOH.R ⟶ R.CH=CH.CH^2Br ⟶
R.CH=CH.CH^2OH ⟶ R.CH=CH.CHO

La mise au point de la dernière transformation, oxydation des alcools non saturés, en respectant la double liaison, fait l'objet de la première partie de ce travail : l'oxydation chromique rapide, à basse température, en milieu très oxydant, convient le mieux.

Dans la seconde partie seront décrites la préparation et les propriétés des β-éthyl-, β-propyl-, β-butyl-, β-isoamyl- et β-hexyl-acroléines. Nous montrons aussi que ces aldéhydes se condensent à leur tour avec les organo magnésiens mixtes pour donner des alcools secondaires éthyléniques R-CH=CH-CHOH-R'.

Enfin, nous envisageons l'origine et le rôle biologique des β-alcoylacroléines (β-propylacroléine en particulier) en discutant et précisant les hypothèses émises à ce sujet.

Parmi les aldéhydes à fonctions éthyléniques qui se rencontrent dans la nature, quelques-uns, de nature terpénique, comme le citral, le citronnellal et le rhodinal sont des constituants d'essences végétales. On trouve également dans certains végétaux des aldéhydes éthyléniques plus simples, comme l'aldéhyde β-phénylacrylique ou aldéhyde cinnamique, existant dans diverses essences de cannelle, et l'aldéhyde β-propylacrylique ou β-propylacroléine, que Curtius et Franzen (9) ont trouvé dans les feuilles vertes d'un grand nombre de plantes.

Le présent mémoire décrit une méthode générale de préparation des homologues de ce dernier, c'est-à-dire des aldéhydes répondant à la formule R-CH=CH-CHO.

Pour les atteindre, on ne pouvait s'adresser aux deux principaux procédés déjà connus, d'obtention des aldéhydes éthyléniques α.β. Le premier, dû initialement à Lieben (22) et amélioré depuis, consiste en effet à traiter un aldéhyde saturé par différents réactifs suivant les cas (acides. alcalis, chlorure de zinc, formiate et acétate de sodium, sel de Seignette, etc...) : il y a d'abord aldolisation en α, puis déshydratation, de sorte qu'à partir d'un aldéhyde R-CH^2-CHO, on obtient un aldéhyde α.β-éthylénique-α-alcoylé R-CH^2-CH=CR-CHO. Seul l'aldéhyde acétique fournit de cette manière un aldéhyde linéaire, la β-méthylacroléine ou aldéhyde crotonique. La seconde méthode, celle de Sommelet (35) est basée sur la transformation de diéthers oxydes de glycérols sous l'influence de l'acide oxalique anhydre : elle aboutit aux α-alcoylacroléines CH^2=CR-CHO.

A l'exception des deux premiers termes de la série R-CH=CH-CHO, l'*acroléine* et l'*aldéhyde crotonique*, qui ont fait l'objet de nombreuses reecherches, les homologues supérieurs ont été à peine entrevus.

Par analogie avec la déshydration du glycérol, l'un de nous (11) a tenté de déshydrater les α-alcoylglycérols, dont il avait donné une méthode générale de préparation ; dans les conditions expérimentales décrites, il n'a pu isoler la *β-éthylacroléine* du mélange complexe issu de la déshydratation de l'étbyl-glycérol. Néanmoins, il réussit à obtenir cet aldéhyde par oxydation sulfochromique ménagée de l'alcool β-éthylallylique ; mais celui-ci résultait de la pyrolyse des esters formiques de l'éthylglycérol, et en raison du nombre de réactions complexes successivement utilisées, le procédé ne pouvait constituer qu'un mode de formatiou de l'éthylacroléine.

Enfin, la *β-propylacroléine*, signalée plus haut comme constituant général des parties vertes des plantes à chlorophylle, a pu être caractérisée (semi-carbazone et *m*-nitrobenzoylhydrazone) par Schimmel (34) dans le produit brut de réduction formique de l'acide β-propylacrylique, en présence d'oxyde manganeux ; mais l'aldéhyde lui-même n'a pas été régénéré de ses combinaisons. En outre, l'acide β-propylacrylique qui sert de matière première, n'est sans doute pas commodément accessible : il dérive de l'oxydation de l'hexèn-3-ol-1 (contenu lui-même à l'état d'ester phénylacétique dans l'essence de menthe poivrée japonaise) qui se transpose en

s'oxydant, et aucun rendement ne figure au mémoire. Là se bornent, à notre connaissance, les indications bibliographiques relatives aux β-alcoylacroléines.

En 1928, Bouis (4) a proposé une méthode générale pratique de préparation des alcools β-alcoylallyliques R.CH=CH-CH²OH, basée sur l'isomérisation des esters des vinylalcoylcarbinols. Pour passer à la série des aldéhydes correspondants, il fallait mettre au point l'oxydation de ces alcools, en évitant le plus possible la coupure de la chaîne. Après des tentatives infructueuses de déshydrogénation catalytique, c'est l'oxydation sulfochromique qui dans des conditions bien déterminées, nous a permis d'atteindre le but poursuivi.

A. — Choix de la méthode d'oxydation des alcools β-alcoylallyliques.

1° *Essais de déshydrogénation catalytique en présence de quinone.*

Sabatier et Senderens (33) appliquant à l'alcool allylique leur méthode catalytique de dédoublement des alcools en aldéhydes et hydrogène libre, ont obtenu principalement de l'aldéhyde propionique et seulement des traces d'acroléine : l'hydrogène libéré se fixe donc immédiatement sur la double liaison. Bouveault (6), en opérant sous pression réduite, avec des alcools peu volatils, obtient des résultats discordants : le géraniol est transformé presque intégralement en citral, tandis qu'au contraire, l'alcool undécylénique est quantitativement transformé en aldéhyde undécylique.

En ce qui concerne les alcools secondaires non saturés, Douris (17) transforme le vinylisobutylcarbinol sur nickel à 190° en éthylisobutylcétone et en isoheptane correspondant. Sous pression réduite (sur nickel à 300°) et à la pression ordinaire (sur nickel ou sur cuivre entre 200 et 300°), Delaby et Dumoulin (12) obtiennent dans tous les cas, à partir des vinylalcoylcarbinols, les cétones saturées correspondantes.

N'était-il pas possible d'améliorer cette méthode, en fixant l'hydrogène, au fur et à mesure de sa libération, sur un accepteur, de façon à empêcher la saturation ultérieure de la double liaison de l'aldéhyde formé transitoirement ? Nous avons songé à utiliser dans ce but la benzoquinone et nous avons tenté quelques essais, à la pression atmosphérique, sur l'alcool allylique.

Un ballon de 250 cm³, chauffé au bain d'huile, reçoit de temps en temps par un large tube, de petites quantités de quinone pulvérisée ; dans l'intervalle de ces additions, ce tube est bouché. Par une ampoule à robinet, l'alcool tombe goutte à goutte dans le ballon. Les vapeurs produites sortent du ballon par un troisième tube débouchant dans le tube à catalyse (75 cm. long, 3 cm. diamètre int.) chauffé électriquement et contenant le cuivre réduit réparti à raison de 26 g. sur 40 cm. de longueur. Les vapeurs sont condensées dans la glace et le sel.

Les conditions les plus favorables sont : température du catalyseur, 250° au maximum ; chauffage de la quinone au voisinage de 150°, sans dépasser cette température ; admission lente de l'alcool (6 cm^3 à l'heure) ; additions de quinone par fractions de 5 g. car un chauffage prolongé en présence de l'alcool la décompose avec production de mousse et de substances goudronneuses.

Dans ces conditions 40 à 45 0/0 d'alcool allylique sont transformés en acroléine, sans formation de propanal en quantité importante. Ce dernier a été recherché par le procédé de séparation utilisé par Dumoulin (18), basé sur la régénération possible du propanal à partir de son bisulfitique, tandis que le composé d'addition du bisulfite et de l'acroléine n'est pas décomposable à l'ébullition par la solution de CO^3Na^2.

A la sortie du tube à catalyse, on a pu caractériser l'hydroquinone (F. 169°).

La quinone seule ne nous a pas permis de réaliser cette déshydrogénation : nous n'avons obtenu que des traces d'acroléine.

Cette technique catalytique n'a pu être étendue aux homologues de l'alcool allylique : la température du mélange de vapeurs (quinone et alcool) est de plus en plus élevée, ce qui produit une décomposition massive de la quinone ; ainsi, ce composé, inaltéré jusque vers 240°, se décompose presque entièrement, en présence d'alcool β-butylallylique (Eb. : 179°), à 200°, température qu'il faut atteindre, et à laquelle il ne parvient, sur le catalyseur, qu'une faible partie du produit vaporisé. Malgré cela, la petite quantité recueillie à la sortie est l'aldéhyde correspondant : il présente la réaction indiquée par François et Boismenu pour l'acroléine (voir plus loin : action du réactif de Schiff). Nous comptons poursuivre ces essais de déshydrogénation, en travaillant sous pression réduite.

2° *Oxydation.*

Pour le moment, nous avons laissé de côté l'oxydation catalytique : la technique de Moureu et Mignonac au moyen de l'argent, ou sur acide vanadique ou sur charbon n'ayant point permis à l'un de nous, en collaboration avec Dumoulin (12) de transformer les vinylalcoylcarbinols, isomères des alcools β-alcoylallyliques en cétones correspondantes. Nous avons étudié l'oxydation sulfochromique.

Oxydation prolongée, à 60-70°, en milieu dilué. — Par ce procédé, l'un de nous a oxydé l'alcool β-éthylallylique et obtenu 30 0/0 de β-éthylacroléine (11). Avec l'homologue β-butylé, nous avons opéré comme suit : quantité théorique de bichromate de potassium, réduction de la quantité d'acide et de la quantité d'eau, élimination au fur et à mesure de l'aldéhyde formé ; nous n'avons réalisé qu'un gain négligeable (33 0/0 de β-butylacroléine).

Oxydation rapide, à basse température, en milieu très oxydant. — Nous avons alors tenté au contraire l'emploi d'un mélange beaucoup plus oxydant, en compensant la violence de l'attaque par une durée de réaction beaucoup moindre et une température de réaction beaucoup plus basse.

Ainsi, 10 g. d'alcool β-butylallylique sont mis en contact d'un seul coup avec une solution de 30 g. d'acide sulfurique et 25 g. de bichromate de potassium (plus du double de la quantité théorique) en 200 cm^3 d'eau. La température initiale est de 10°. On agite vigoureusement 3 minutes, puis on laisse reposer un quart d'heure. La température monte à 24°, puis redescend. On épuise enfin à l'éther. Le rendement est de 50 0/0 environ. Une grande quantité d'acide accompagne l'aldéhyde.

Toutefois, on est gêné par la difficulté suivante : nous verrons que la réaction se complique de la formation d'un complexe chromique qui constitue un abondant précipité spongieux. Or, cette précipitation ne se produit qu'au bout de deux minutes environ. Si on veut procéder trop vite à l'extraction de l'éther, le précipité du complexe continue de se former dans l'ampoule à décantation, et provoque une émulsion indestructible de l'éther.

Il fallait donc réduire l'importance de cette précipitation accessoire. On y est parvenu en abaissant la température de réaction. Il suffit, en effet, de refroidir dans la glace le mélange chromique, de façon que la température initiale soit de 5° au maximum. Il faut alors augmenter la concentration en bichromate de potassium (pour 10 g. d'alcool, 30 g. d'acide sulfurique, 30 g. de bichromate et 200 cm^3 d'eau). On a un rendement de 50 0/0, et l'épuisement à l'éther est facilité par l'absence du précipité chromique.

3° *Note sur la préparation des cétones vinylées.*

Avant d'oxyder par cette méthode la série des alcools β-éthyléniques, nous l'avons appliquée d'abord à l'oxydation des vinylalcoylcarbinols, plus faciles à préparer, et qui nous ont fourni les vinylalcoylcétones $R\text{-}CO\text{-}CH{=}CH^2$.

L'oxydation ayant été réalisée dans les conditions indiquées plus haut, on épuise à l'éther le mélange réactionnel, la solution éthérée est séchée, puis distillée au bain-marie pour éliminer l'éther, et le résidu rectifié sous pression réduite. Après que la cétone a distillé, il reste dans le ballon un produit visqueux, homogène, transparent, qui résulte d'une polymérisation partielle de la cétone.

Le vinylpropylcarbinol fournit ainsi la vinylpropylcétone bouillant à 28° sous 15 mm. (Biaise et Maire 24° sous 18 mm.) (3).

Le vinylbutylcarbinol fournit la vinylbutylcétone bouillant à 46° sous 14 mm.

Biaise et Maire (3) ont fait l'étude simultanée de quelques cétones chloréthylées et des cétones vinylées qui en dérivent par perte d'acide chlorhydrique. Les unes et les autres, traitées par l'hydrazine fournissent des alcoyl-3-pyrazolines dont le picrate et la phénylurée ont été décrits. De même la phénylhydrazine fournit les alcoyl-3-phényl-1-pyrazolines. Ces auteurs signalent que ces dérivés s'obtiennent plus facilement et avec un meilleur rendement à partir des cétones chloréthylées qu'à partir des cétones vinylées. De plus, ces alcoylpyrazolines sont assez aisément décomposables.

Nous n'avons pas réussi à obtenir par la méthode de Biaise et Maire les pyrazolines correspondant aux propyl- et butylcétones.

Cet échec a été depuis confirmé par les recherches de Locquin et Heilmann (23) qui ont montré que ces pyrazolines ne pouvaient être obtenues que dans des conditions très particulières (distillation sous pression réduite avec rentrée d'hydrogène ou d'azote), faute de quoi elles se décomposent entièrement par oxydation en fournissant un mélange très complexe.

A l'époque à laquelle ces recherches furent effectuées (1929), Courtot et Pierron (8) ont montré qu'on pouvait réaliser l'oxydation sulfochromique des vinyléthyl- et vinylpropylcarbinols en vinyléthyl- et vinylpropylcétones, avec respectivement 40 et 44 0/0 de rendement ; leur brève note n'indique que les températures de réaction (respectivement 34-35° et 40-45°) à l'exclusion de la concentration et du mode opératoire détaillé.

B. — Préparation et étude des β-alcoylacroléines.

1° *Vinylalcoylcarbinols*, R-CHOH-CH=CH^2.

Ces composés résultent de la condensation de l'acroléine avec les bromures d'alcoyles magnésium, suivie d'une décomposition par l'eau des composés d'addition formés. On arrive à des résultats satisfaisants en suivant les détails d'exécution rapportés par différents auteurs (4, 11, 18, 28).

Aux nombreuses remarques déjà faites, ajoutons celles-ci :

1° Pour dissoudre la magnésie résultant de la décomposition du complexe par l'eau, on emploie parfois le chlorure d'ammonium, de préférence à l'acide chlorhydrique qui, réagissant sur l'excès de magnésium métallique, provoque un dégagement d'hydrogène susceptible de se fixer sur la double liaison. L'argument est peu convaincant, car le chlorhydrate d'ammoniaque est lui-même attaqué par le magnésium restant avec formation de chlorure de magnésium, d'hydrogène et d'ammoniaque. De sorte que pour rester en milieu neutre, il faut ajouter un peu d'acide chlorhydrique : on évitera toutefois un excès d'acide, sous peine d'altération de l'alcool cherché avec formation de produits visqueux, encore mal connus.

2° Le premier terme, le vinylméthylcarbinol a été particulièrement étudié par Prévost (28) : il en a préparé 1.300 g. avec 60 0/0 de rendement par rapport à l'acroléine, en suivant dans leur ensemble les indications auxquelles nous renvoyons ci-dessus (condensation en solution très diluée avec refroidissement énergique). Il est curieux de rapprocher de ce résultat, celui obtenu en 1926 par Claisen et Tietze (7) qui parviennent à un rendement de 71 0/0 dans des conditions très différentes : condensation à la température d'ébullition de l'éther, l'acroléine étant employée en solution concentrée et en proportion théorique.

Quoi qu'il en soit, nous avons préparé par notre technique habituelle les vinyléthyl-, vinylbutylpropyl-, et vinylbutylcarbinol déjà connus avec 60 0/0 de rendement en moyenne. Nous ajoutons deux termes à la série :

Vinylisoamylcarbinol, $C^8H^{16}O$, qui est un mélange, la série des

composés intermédiaires ayant été préparée en partant de l'alcool amylique de fermentation. Eb. : 169-171°, $D_4^{14} = 0,836$, R^t : 59 0/0.

Vinylhexylcarbinol (*nonèn-1-ol-3*), C^6H^{13}-CHOH-CH=CH^2, Eb. (corr.) : 193-194°, Eb_{20} : 92-95°, liquide incolore, peu mobile, à odeur très pénétrante, rappelant à la fois celle du fromage de gorgonzola et du champignon de couche ; R^t : 94 0/0 par rapport à l'acroléine et 60 0/0 par rapport au bromure d'hexyle (détails expérimentaux : *Cf.* Thèse Doct. Univ. Pharmacie par Mme S. Guillot-Allègre, n° 14, Paris, 1932) ; $D_4^{21} = 0,824$, $n_D^{15} = 1,4382$; R. M. tr.: 44,9 ; calc. 44,6. — Analyse, tr. : C 0/0, 75,4 et H 0/0, 12,6 ; calc. pour $C^9H^{18}O$: 76,0 et 12,7.

2° *Bromures de β-alcoylallyle*, R-CH=CH-CH^{2}Br.

La transformation R-CHOH-CH=CH^2 ⟶ R-CH=CH-CH^{2}Br est effectuée en suivant exactement la technique indiquée par Bouis (4). Nous avons ainsi obtenu : bromure de β-éthylallyle, Eb_{25} : 35° ; bromure de β-propylallyle, Eb_{10} : 42-44° ; bromure de β-butylallyle, Eb_{10} : 62-64° ; ces trois esters ont été déjà préparés par Bouis.

Bromure de β-isoamylallyle, $C^8H^{15}Br$, Eb_{12} : 70-75°.

Bromure de β-hexylallyle (*bromo-1-nonène-2*), C^6H^{13}-CH=CH-CH^{2}Br, Eb_{22} : 105-110° ; $D_4^{15} = 1,073$, $n_D^{15} = 1,4690$; R. M. tr. : 53,2 ; calc. 51,9. — Analyse, Br 0/0, tr. 38,5 ; calc. pour $C^9H^{17}Br$, 38,9.

3° *Acétates de β-alcoylallyle*, R-CH=CH-CH^2-O-CO-CH^3.

L'action de l'acétate de sodium anhydre en milieu acétique sur les bromures précédents, suivant les indications de Bouis également, nous a fourni : Acétate de β-éthylallyle, Eb. : 149-151°. Acétate de β-propylallyle, Eb_{20} : 67-69°. Acétate de β-butylallyle, Eb_{16} : 83-86°.

Acétate de β-isoamylallyle, Eb_{14} : 87-94°, liquide à odeur agréable.

Acétate de β-hexylallyle, C^6H^{13}-CH=CH-CH^2-O-CO-CH^3, liquide mobile à odeur fine de fruits, Eb_{20} : 118-122°, $D_4^{18} = 0,863$, $n_D^{18} = 1,4360$; R. M. tr. : 55,6, calc. 55,2. Indice de saponification : tr. : CH^3-CO^2 0/0, 30,7 ; calc. pour $C^{11}H^{20}O^2$: 32,0.

4° *Alcools β-alcoylallyliques*, R-CH=CH-CH^{2}OH.

La saponification des esters précédents, effectuée comme l'indique Bouis, nous a donné avec excellent rendement : alcool β-éthylallylique, Eb. : 138-139° ; alcool β-propylallylique, Eb. : 158-160° ; alcool β-butylallylique, Eb. : 177-179°. Le rendement global à partir des vinylalcoylcarbinols correspondants est de 50 à 53 0/0.

Alcool β-isoamylallylique, $C^8H^{16}O$, liquide à odeur douce, légèrement écœurante : Eb_{12} : 88-91°, $D_4^{20} = 0,840$. R^t global à partir du vinylisoamyl-carbinol, 53 0/0.

Alcool β-hexylallylique (*nonèn-2-ol-1-*), C^6H^{13}-CH=CH-CH^{2}OH, liquide peu fluide, à odeur de fruits fade, légèrement écœurante. R^t global à partir du vinylhexylcarbinol, 50 0/0 ; Eb_{17} : 108-110° ; $D_4^{15} = 0,845$; $n_D^{15} = 1,4476$. R. M. tr. : 45,3 ; calc., 44,6. — Analyse, tr. : C 0/0, 75,8 ; H 0/0, 12,7 ; calc. pour $C^9H^{18}O$: 76,0 et 12,7.

5° β-*Alcoylacroléines*, R-CH=CH-CHO.

Préparation : Après différents essais relatés plus haut, nous avons réalisé l'oxydation sulfochromique des alcools β-alcoylallyliques dans les conditions suivantes :

Dans un ballon à large col de 1 litre, on a une solution de 30 g. de bichromate de potassium et 30 g. d'acide sulfurique, en 200 cm^3 d'eau. On refroidit dans la glace jusqu'à + 5° (on ne peut refroidir davantage sans amorcer une cristallisation). A ce moment, on verse d'un coup un mélange de 10 g. d'alcool éthylénique et 10 g. d'eau fortement émulsionné. On agite vigoureusement, en maintenant le ballon dans la glace. Il y a brunissement très rapide et échauffement. On surveille le thermomètre, et, dès que la température, après avoir atteint son maximum (environ 20°), commence à redescendre, on cesse de refroidir et on épuise à l'éther. La durée de l'oxydation est ainsi de 2 à 3 minutes. La solution éthérée brune obtenue est lavée à l'eau, à la solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau de nouveau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et rectifie sous pression réduite.

En opérant ainsi, on n'obtient presque pas de précipité brun noirâtre goudronneux pour les aldéhydes éthyl-, propyl- et butylallyliques, tandis que si on opère à une température un peu supérieure, il se produit un abondant précipité qui gêne l'extraction à l'éther. Il semble toutefois que le rendement n'en soit pas beaucoup diminué.

Avec les termes supérieurs (isoamyl-, hexylacroléine) on ne réussit pas à éviter cette précipitation. C'est ainsi que l'oxydation de 20 g. d'alcool β-hexylallylique, dans les conditions précédentes, la température initiale étant de + 7°, fournit un précipité de dérivé chromique de 11 g. et que le rendement en aldéhyde est de 48 0/0. Si la température initiale est + 4°, on a seulement 3,25 g. de précipité et un peu plus d'aldéhyde (50 0/0). Mais à cette température très basse, la réaction s'effectue difficilement, et ne se termine en réalité que dans l'ampoule à décantation, à la température ordinaire. Il est donc préférable dans le cas des termes élevés de ne pas refroidir au-dessous de + 6° à + 7°. Au contraire, la réaction d'oxydation est instantanée même à + 3°, + 4° dans le cas des alcools β-éthyl- et β-propylallyliques.

Produits secondaires de l'oxydation : a) *dérivé chromique*. — Quand l'oxydation débute à plus de 5 à 7°, il se produit donc un précipité abondant, d'aspect goudronneux, de couleur brun noirâtre, retenant énergiquement l'aldéhyde. Ce produit essoré, lavé à l'éther, puis à l'eau, prend l'aspect d'une poudre amorphe qui, séchée, est de couleur brun tabac et possède une odeur voisine de celle de l'aldéhyde.

Ce produit ne contient pas d'acide sulfurique. Chauffé vers 200°, il passe brusquement du brun au vert gris, sans fondre ; les vapeurs qui s'en dégagent sont condensées en un liquide d'odeur très voisine de celle de l'aldéhyde non saturé préparé, mais colorant le Schiff en rouge à chaud ou à froid en 48 heures (aldéhyde saturé).

En continuant la chauffe, le produit devient noir, puis vert sombre et l'on obtient finalement un résidu de sesquioxyde de chrome.

Ainsi, le dérivé chromique provenant de la préparation de la β-propyl-acroléine renferme 49,2 0/0 de Cr^2O^3 dans le produit brun initial et 67,3 0/0 dans le produit vert gris intermédiaire ; la perte de poids par départ d'aldéhyde dans le passage du brun au vert est de 26,9 0/0.

Pour le dérivé chromique issu de la préparation de la β-hexyl-acroléine on a, pour deux échantillons, 47,6 et 34,4 0/0 de Cr^2O^3 dans les produits initiaux, 60,3 et 61,4 0/0 dans les produits calcinés. Il semble donc que la quantité d'aldéhyde combiné soit variable suivant les conditions de l'opération, mais que la composition du produit vert soit fixe : ce produit ne semble être, ni l'oxalate normal de chrome, ni un sel organique (qui donnerait une teneur en chrome bien inférieure).

b) *Fractions supérieures.* — Dans les résidus de distillation des alcoylacroléines, on peut mettre en évidence un autre aldéhyde (probablement saturé) et l'acide alcoylacrylique correspondant à l'homologue de l'acroléine.

Ainsi, le résidu de préparation de la β-propylacroléine, représentant 10 0/0 environ de l'alcool mis en œuvre, est émulsionné avec de la soude diluée, puis épuisé à l'éther. La solution éthérée fournit, par distillation, un produit bouillant à 170-175° (β-propyl-acroléine, 150°) d'odeur voisine de celle de cet aldéhyde, mais non piquante, colorant le Schiff en violet : donc vraisemblablement un aldéhyde saturé de poids moléculaire plus élevé, dont l'identification n'a pas été poursuivie. (Rendement 3 0/0 environ de la réaction totale).

La solution sodique acidifiée et épuisée à l'éther, donne un mélange d'acides, dont une partie est insoluble dans l'éther de pétrole et se présente sous forme d'un liquide épais, brun, à odeur de quinquina ; la partie soluble dans l'éther de pétrole fournit au contraire des cristaux fusibles à 33° d'acide β-propylacrylique. (Rendement 0,5 0/0 environ).

Des résultats analogues ont été obtenus avec les homologues. Du résidu de préparation de la β-butylacroléine, on retire 3 0/0 d'acide β-butylacrylique, Eb_{18} : 130°, pour lequel le sel d'argent contient 46 0/0 de métal, contre 47,2 calculé, alors que l'acide valérique, formé par coupure, exigerait 51,6. De même pour le sel de l'acide hexylacrylique retiré des fractions supérieures de préparation de l'hexylacroléine, on a trouvé 40,0 Ag 0/0 contre 41,5 calculé pour l'hexylacrylate, et 45,0 calculé pour l'heptanoate.

Quelques termes. — Ci-dessous sont indiquées les constantes des cinq termes préparés, celles de leurs semicarbazones, obtenues à froid, en milieu acétique (Cf. Delaby (11)) et pour certains, les constantes de leurs *p*-nitrophénylhydrazones.

β-éthylacroléine (*pentèn-2-al-1*), C^2H^5-CH=CH-CHO, Eb. corr. : 125°; $D_4^{21} = 0{,}860$; $n_D^{21} = 1{,}4350$; R. M. tr. : 25,5, calc. 24,9. — *Semicarbazone*, F. (tube ouvert) = 180°; tr. N 0/0, 29,0; calc. pour $C^6H^{11}ON^3$: 29,8. L'action de la *p*-nitrophénylhydrazine dans les conditions indiquées par Curtius et Franzen pour la propylacro-

léine donne un produit d'apparence complexe, fusible vers 115°, et qui n'a pu être convenablement purifié par recristallisation. Ce point de fusion a été indiqué par erreur comme celui de la *p*-nitrophénylhydrazone dans notre note préliminaire (13).

β-propylacroléine(hexèn-2-al-1), $n\,C^3H^7$-CH=CH-CHO, Eb. corr. : 150°, $Eb_{18,5}$: 49°,51 ; D_4^{13} = 0,861 ; n_D^{13} = 1,4470 ; R. M. tr. : 30,4 ; calc. 29,5. — Le produit retiré, par Curtius et Franzen, des parties vertes des plantes, présentait les constantes suivantes : Eb_{17} : 47°,5 ; $D_4^{17,9}$ = 0,847 ; $n_D^{17,9}$ = 1,4460 ; R. M. tr. : 30,87. — *Semicarbazone* du produit de synthèse, paillettes nacrées brillantes, F. (tube ouvert) = 175-176° ; tr. : N 0/0, 26,6 ; calc. pour $C^7H^{13}ON^3$, 27,1 ; Schimmel indique F. = 172-173° pour ce composé. — *p-nitrophénylhydrazone* du produit de synthèse, F. (tube ouvert) = 139°, obtenue par la technique de Curtius et Franzen (à partir du produit naturel) qui indiquent F. = 137° : les deux dérivés sont en aiguilles brun rouge à reflets superficiels métalliques.

β-butylacroléine-(heptèn-2-al-1), $n\,C^4H^9$-CH=CH-CHO, Eb : 165-167° ; D_4^{17} = 0,864 ; n_D^{17} = 1,4468 ; R.M. tr. : 34,7, calc. 34,1. — *Semicarbazone*, en belles paillettes nacrées, F. (tube ouvert) = 169° ; tr. : N 0/0, 24,7 ; calc. pour $C^8H^{15}ON^3$: 24,8. L'action de la *p*-nitrophénylhydrazine (1 mol. pour 1 mol. d'aldéhyde) conduit à un produit fusible à 153-154°, dont l'analyse montre qu'il est constitué en majeure partie par la base elle-même. Tr. : N 0/0, 26,6 ; calc. pour $C^6H^7O^2N^3$: 27,4. Ce produit a été indiqué par erreur comme hydrazone dans notre note préliminaire (13). Nous avons par la suite obtenu un composé présentant une teneur en azote voisine de celle de la *p-nitrophénylhydrazone* en condensant 2 mol. d'aldéhyde et 1 mol. de base ; le produit est fusible à 110-112° (tube ouvert) et se présente en belles houppes d'aiguilles jaune orangé clair, sans reflets métalliques (crist. acétone). Tr. : N 0/0, 16,3 ; calc. pour $C^{13}H^{17}O^2N^3$: 17,0.

β-isoamylacroléine, $C^8H^{14}O$, produit brut préparé à partir de l'alcool amylique de fermentation, Eb_{13} : 76-79° ; D_4^{17} = 0,871. — *Semicarbazone*, F. 179°. Même remarque pour la *p*-nitrophénylhydrazone que pour l'homologue inférieur.

β-hexylacroléine-(nonèn-2-al-1), $n\,C^6H^{13}$-CH=CH-CHO, Eb_{21} : 100-102°, Eb_{35} : 115-117° ; D_4^{14} = 0,898 ; n_D^{15} = 1,4414 ; R. M. tr. : 42,7, calc. 43,3. — *Semicarbazone*, préparée avec l'aldéhyde très frais, se présente en masse grumeleuse, difficilement soluble dans l'alcool à 50 0/0 bouillant, cristallisant par refroidissement en paillettes moins belles que les précédentes ; le produit ne peut être parfaitement purifié, F. (tube ouvert) = 160-161° ; tr. : N 0/0, 19,5 ; calc. pour $C^{10}H^{19}ON^3$: 21,3. — *p-nitrophénylhydrazone* (2 mol. d'aldéhyde et 1 mol. de base) houppes de fines aiguilles, jaune orangé clair, F. (tube ouvert) = 113-115°, après recrist. dans acétone F. 113°. tr. : N 0/0, 14,8 ; calc. pour $C^{15}H^{21}O^2N^3$: 15,3.

Remarque sur les réfractions moléculaires. Tandis qu'on trouve une notable exaltation de la réfraction moléculaire (Δ = +0,5 à +0,9) pour les β-éthyl-, β-propyl-, et β-butyl-acroléines, il y aurait diminution dans le cas de la β-hexylacroléine. Ce résultat peut s'expliquer par l'instabilité de ce produit : cet aldéhyde semble en

effet s'oxyder et se transformer (vraisemblablement par cyclisation et polymérisation), avec une grande rapidité (voir ci-dessous).

En ce qui concerne la propylacroléine, l'exaltation est de 0,9 contre 1,47 pour le même aldéhyde retiré des feuilles. Nous avons eu entre les mains une quantité insuffisante de produit pour une purification poussée jusqu'à indice constant; nous ne pouvons donc affirmer que le produit synthétique est identique au produit naturel, la différence entre les exaltations pouvant être attribuée à une isomérie cis-traus.

Propriétés organoleptiques. Stabilité et conditions d'altération. — Lacrymogènes à l'état de vapeur, ces aldéhydes possèdent des odeurs variées à l'état liquide : celle de l'éthyl est piquante ; elle devient plus agréable avec la propyl qui rappelle celle des feuilles d'épinards froissées ou des haricots verts ; plus fine dans la butyl, l'odeur s'alourdit et devient légèrement écœurante dans l'isoamyl ; celle de l'hexylacroléine évoque celle des fruits verts avec un fond assez suave rappelant les esters amyliques.

Distillés à la pression atmosphérique, ces aldéhydes subissent une légère altération. qui se traduit par un abaissement de l'indice de réfraction.

Aucun des cinq aldéhydes préparés ne donne lieu aux mêmes polymérisations que l'acroléine : formation de gel ou précipitation de composés du type disacryle. Par contre, ils s'altèrent plus ou moins rapidement : quelques heures pour l'hexyl-, quelques jours à quelques semaines pour les autres ; il y a oxydation en acide correspondant, et, pour une proportion moindre, coupure à la double liaison. Ainsi, après quelques semaines, la β-propylacroléine se souille d'un acide β-propylacrylique (F. 33°) et d'un peu d'acide butyrique, reconnaissable à l'odeur; il y a aussi formation d'un liquide visqueux, à point d'ébullition beaucoup plus élevé, à odeur de quinquina et se colorant en violet bleu par le réactif de Schiff (vraisemblablement polymère de l'aldéhyde). L'hexylacroléine est plus rapidement altérable, comme le montrent les résultats suivants d'analyses effectuées à des intervalles de temps croissants après la préparation :

	Temps écoulé	C 0/0	H 0/0
	2 heures	74,4	11,2
	18 heures	73,8	11.0
	36 heures	71.6	11.0
	4 jours	71.2	10.9
Calculé pour	$C^6H^{13}.CH{=}CH.CHO$	77,1	11.4
	$C^6H^{13}.CH{=}CH.CO^2H$	69.2	10.3

Après 4 jours, cet aldéhyde est d'ailleurs fortement acide. D'autre part, un échantillon du même produit, conservé deux mois en flacon à demi plein est distillé sous pression réduite. Il passe seulement 40 0/0 de produit de 110 à 120° sous 35 mm. Ce produit, a une odeur plas piquante que l'aldéhyde initial, et donne avec le réactif de Schiff une couleur rouge pourpre, ne virant au violet, ni à chaud, ni à froid en 24 heures; la coloration violette n'apparaît qu'au bout de 48 heures. Il est donc manifeste (voir ci-dessous) que la plus grande partie de ce produit diffère de la β-hexylacroléine.

Nous avons tenté en vain de stabiliser ces aldéhydes par addition d'alcool absolu (Sornet, 36). Ainsi, 5,60 g. de butylacroléine sont additionnés de 2,30 g. d'alcool absolu : on note un léger échauffement de 17 à 20°. Cet aldéhyde jaunit lentement à la lumière, comme en l'absence d'alcool. Après deux ans, on le distille : on obtient un résidu aussi important et de même nature que celui fourni par l'aldéhyde conservé tel quel.

Action du réactif de Schiff. — Nous avons utilisé un réactif fraîchement préparé obtenu par décoloration au moyen de SO^2 d'une solution de fuchsine au 1/200e; le liquide est ensuite agité vigoureusement dans un récipient de grande capacité pour chasser l'excès de gaz dissous. Le réactif est ainsi extrêmement sensible : on mélange 1 goutte d'aldéhyde à 2 cm³ de réactif.

Les aldéhydes saturés (sauf le formol) donnent une coloration rouge cerise à froid, non modifiée à 100°. Après 48 heures, le liquide pâlit, et il se forme un léger dépôt rouge violacé. Le formol colore le réactif en rouge vif à froid par transparence, les parois étant colorées légèrement en rouge violacé. A 100°, la teinte fonce sans se modifier. Les parois, d'abord violettes, commencent à se teinter en bleu au bout d'un quart d'heure. Enfin, après 48 heures à froid, le liquide est violet foncé homogène.

Les alcoylacroléines se comportent à peu près comme l'acroléine elle-même (François et Boismenu, 21) : celle-ci donne une coloration violette à froid sans coloration rouge préalable; pas de modification immédiate par chauffage; en une demi-heure, passage au bleu violet foncé et même couleur à froid, après 48 heures; comme l'acroléine est soluble, la matière colorante formée reste dissoute, et le liquide, même après 48 heures, est uniformément bleu violacé. La β-éthylacroléine fournit du rouge groseille, se développant lentement à froid, et passant peu à peu au rouge cyclamen; à 100°, passage lent au violet franc (5 à 10 minutes) puis au bleu violacé (30 minutes); les parois qui étaient rouge violacé à froid deviennent, après 30 minutes à 100°, bleu sombre verdâtre, avec des traînées franchement vertes; après 48 heures, la coloration reste inchangée, mais le liquide s'est en grande partie décoloré, et la matière colorante est rassemblée avec l'aldéhyde, en quelques gouttes non miscibles à l'eau. La propyl-, la butyl-, et l'isoamylacroléine se comportent comme l'éthyl-, mais après 48 heures, le liquide est totalement incolore, toute la coloration (bleu intense) étant rassemblée en quelques gouttes. L'hexylacroléine donne une coloration initiale violette et une teinte finale bleu intense violacé. Ces colorations ont été comparées avec celles que donnent le citral et le citronnellal. Le citral ne donne pas de rouge, mais un violet très légèrement cyclamen à froid; à 100°, virage rapide an bleu indigo; les parois d'abord violettes, passent au bleu, puis bleu vert, avec traînées vert franc, puis vert bouteille, et enfin brun terre de Sienne brûlée. Le citronellal ne fournit pas davantage de rouge, mais du violet franc à froid; à 100°, virage rapide au violet bleu; les parois sont de la même teinte, sans traces vertes ni brunes; après 48 h., même couleur violet bleu, rassemblée en une gouttelette, au-dessus du liquide incolore. Après 48 heures, le bleu-indigo

du citral est plus vert que tous les bleus donnés par l'acroléinc et ses homologues, ces derniers étant eux-mêmes moins violets que le violet-bleu du citronnellal. On notera que la teinte après 48 h. est toujours plus vive si l'on n'a pas chauffé que si l'on a porté à 100°.

Action du nitrate d'argent ammoniacal. — Il y a réduction à chaud avec les cinq aldéhydes étudiés.

Action du bisulfate de sodium. — A basse température (8 à 10°), on n'obtient aucun précipité, sauf avec la butylacroléine ; mais la combinaison est très soluble dans l'eau et n'a pu être purifiée. Un dosage de soufre pour le produit brut semble indiquer la formation d'un bisulfitique normal. Rappelons que les α-alcoylacroléines donnent aussi des bisulfitiques solubles dans l'eau (Sommelet) et que 2 mol. de bisulfite se combinent à 1 mol. d'acroléine (Rosenthal, 30).

Action des alcalis. — La β-propylacroléine émulsionnée dans de la lessive de soude au 1/10 se transforme en une heure en un produit soluble dans l'éther, à odeur rappelant celle de la camomille romaine sèche. Ce produit colore le réactif de Schiff en rouge franc à chaud, ce qui semble correspondre à un aldéhyde saturé, tandis que le permanganate de potassium est immédiatement décoloré à froid. L'étude de ce produit n'a pas été poussée plus loin. Même comportement de la butylacroléine. Odeur de tilleul avec la β-hexyl- et coloration du Schiff en rouge violet à froid, rouge vif à chaud, violet bleu après 24 heures à froid (hexylacroléine donne du bleu indigo à chaud).

Oximes et aldazines. — En nous limitant aux méthodes indiquées par M. Delépine (15) pour le dimère de l'aldéhyde crotonique, nous n'avons pas réussi à préparer ces dérivés des β-alcoylacroléines.

6° *Acides β-alcoylacryliques* R-CH=CH-CO²H.

Pour oxyder le groupement terminal des alcoylacroléines en respectant la double liaison, on s'est adressé à l'oxyde d'argent en milieu alcalin (Delépine et Bonnet, 16), méthode déjà employée avec succès par l'un de nous (11) dans le cas de l'éthylacroléine (voir détails expérimentaux dans ce mémoire).

Exposons d'abord les résultats obtenus pour chacun des termes préparés ; fera suite une comparaison avec les acides de même configuration plane, atteints antérieurement par différents auteurs au moyen d'autres procédés.

Acide β-éthylacrylique. — Le produit antérieurement obtenu par Delaby ne cristallisait pas dans le chlorure do méthyle bouillant ; l'analyse du sel d'argent donnait de bons résultats. Une nouvelle oxydation dc la β-éthylacroléine a confirmé ces faits ; mais craignant que la non cristallisation de l'acide (un acide β-éthylacrylique fusible à 7-9° ayant été obtenu par Fittig et Mackensie, 20) n'eût pour cause la présence de traces d'acide propionique (par coupure de la double liaison), une autre expérience a été tentée, en ajoutant plus lentement la solution de baryte. Nous avons ainsi obtenu un acide solidifiable dans la glace et le sel, fusible vers

+ 4°. Le sel d'argent obtenu par action du nitrate sur la solution de β-éthylacrylate de baryum n'a pu être purifié convenablement par suite de sa faible solubilité dans l'eau chaude : Ag 0/0 tr. 51,5 ; calc. pour $C^5H^7O^2Ag$: 52,17.

Acide β-propylacrylique. — La méthode précédente a fourni un acide fusible à 32-33° (tube ouvert) à partir de la β-propylacroléine de synthèse : sel d'argent insoluble dans l'eau chaude, Ag 0/0 tr. 50,0 ; calc pour $C^6H^9O^2Ag$: 48,5. Fittig et Baker (19) signalent un acide de cette constitution, F. 32°,7-33°,1. Curtius et Franzen (9) ont oxydé l'aldéhyde des feuilles par la méthode à l'oxyde d'argent en milieu sodique : l'acide obtenu fondait à 32-33°. Il y a donc identité entre les produits d'oxydation de l'aldéhyde de synthèse et de l'aldéhyde des feuilles.

Acide β-butylacrylique. — Au cours de l'oxydation, il se développe une odeur très délicate, intermédiaire entre celle du champignon de couche et celle de la poire ; l'action de l'eau de baryte seule ne reproduit pas cette odeur. L'acide obtenu est liquide : Eb_{11} : 120-122°. Sel de Ba, peu soluble à froid. Sel d'Ag, pratiquement insoluble à chaud ou à froid ; Ag 0/0 tr. : 46,0 ; calc. pour $C^7H^{11}O^2Ag$: 43,9. Rupe, Ronus et Lotz (31) ont décrit un acide de même constitution, $Eb_{11,5}$: 120-122°.

Acide β-hexylacrylique. — Dans l'oxydation de la β-hexylacroléine, on remarque, après la concentration au B.-M. et la précipitation du CO^3Ba, que ce dernier est mêlé d'un précipité grumeleux blanc, se rassemblant facilement. On filtre, et on extrait du filtrat, par acidification et épuisement à l'éther, un acide liquide qui fournit un sel d'argent, dont l'analyse donne les résultats suivants : Ag 0/0 tr. : 45,0 ; calc. pour l'hexylacrylate : 41,0 ; pour l'heptanoate, 45,5. Il y a donc eu coupure de la double liaison et formation d'heptanoïque, dont le sel de baryum est soluble dans l'eau.

Le précipité de carbonate de baryum impur, traité par ClH et épuisé à l'éther, fournit un nouvel acide, également liquide, non solidifiable à — 15° mais dont le sel de baryum est insoluble. On ne peut donc l'utiliser pour obtenir le sel d'argent. Celui-ci a été alors préparé par saturation de l'acide à l'aide d'un excès d'ammoniaque et addition d'un excès de nitrate d'argent (l'hexylacrylate d'argent étant soluble dans un excès d'ammoniaque). Ce sel contient Ag 0/0 41,4 : calc. pour hexylacrylate $C^9H^{15}O^2Ag$: 41,0.

La double liaison de la β-hexylacroléine paraît donc plus fragile encore que celle des homologues inférieurs, ce qui est en accord avec la grande altérabilité de cet aldéhyde.

Comparaison avec les acides β-alcoylacryliques déjà connus. — Le tableau suivant indique les points de fusion des stéréoisomères obtenus soit par v. Auwers (*a*) (1), soit par Bourguel (*b*) (5).

Acides β-alcoyl acryliques	trans	cis	obtenu dans ce travail
Ethyl	F. + 10° (*a*)	liquide (*b*)	F. vers + 4°
n-Propyl	F. + 33° (*a*)	liq. à — 20° (*b*)	F. + 33°
n-Butyl	?	?	liq. à — 15°
n-Hexyl	F. + 1 à + 2° (*b*)	F. vers — 10° (*b*)	liq. à — 15°

Il semble donc résulter de ce tableau que l'acide propylacrylique obtenu par oxydation de la propylacroléine est le *trans*, tandis que

l'acide hexylacrylique serait le *cis*. L'éthyl- serait le *trans* (ou un mélange). Enfin le *n*-butyl n'a été préparé ni par v. Auwers, ni par Bourguel : comme il reste liquide à — 15°, il est permis de supposer qu'il s'agit du *cis*.

Cette comparaison n'est qu'une première approximation : de nouvelles déterminations physiques ou des essais de stéréomutation seraient nécessaires sur les acides que nous avons obtenus, pour préciser leur structure spatiale et confirmer ou infirmer les anomalies révélées par cet examen sommaire.

7° *Alcools α.β-éthyléniques* R-CH=CH-CHOH-R'.

On obtient des composés répondant à cette formule, en substituant à l'acroléine ses homologues, dans les condensations magnésiennes qui aboutissent aux vinylalcoyl-carbinols : l'aldéhyde crotonique conduit d'ailleurs ainsi aux propénylalcoylcarbinols [cf. Delaby et Morel (14)].

Pareillement, nous avons condensé la β-propylacroléine avec le bromure de propylmagnésium, dans les conditions décrites ci-dessus § 1. On obtient, avec 75 0/0 de la théorie, le *propylpenténylcarbinol ou nonèn-5-ol-4*, C^3H^7-CH=CH-CHOH-C^3H^7, Eb_{35} : 96-100° ; D_4^{15}=0,839, n_D^{20}= 1.4405 ; R. M. tr. 41.8, calc. 41.6. — Analyse, tr. C 0/0, 75.0 ; H 0/0, 12.7 ; calc. pour $C^9H^{18}O$: 76.0 et 12.7.

Notons que nous avons obtenu, au cours de ce travail, trois alcools monoéthyléniques en C^9 : un primaire, l'alcool β-hexylallyllique (1), deux secondaires, le vinylhexylcarbinol (2) et le propylpenténylcarbinol (3).

L'alcool (1) est très peu odorant, beaucoup moins que l'alcool saturé correspondant : la double liaison en α.β diminue le parfum au lieu de l'exalter. L'alcool vinylé (2) est au contraire très odorant, rappelant le champignon de couche. Le dernier (3) a un parfum plus désagréable en petite quantité (analogue à l'huile de ricin), plus agréable en grande quantité (odeur de certains esters amyliques avec fond de citronnelle).

C. — Rôle biologique des alcoylacroléines dans les plantes vertes

1° *Travaux de Curtius et Franzen ; leurs hypothèses à la lumière des faits nouveaux.*

En 1912, Curtius et Franzen (9), étudiant les aldéhydes extraits des feuilles vertes, caractérisent la β-*propylacroléine* dans le distillat des feuilles fraîches de 27 plantes : *la présence de cet aldéhyde dans les feuilles paraît donc générale*, puisqu'elle ne fait défaut dans aucune des plantes examinées, choisies au hasard.

Comme ce principe immédiat important est en chaîne linéaire en C^6, les auteurs précités envisagent sa formation possible à partir du glucose. Par le mécanisme supposé, longuement développé dans

leur mémoire, il se ferait successivement un méthylpentose, un éthyltétrose et des dérivés de ce dernier, tous composés intermédiaires qui sont des constituants naturels de certaines plantes (mais dont l'existence n'est nullement générale).

Curtius et Franzen sont ainsi amenés à considérer la β-propylacroléine comme un produit constant de la transformation des sucres en des substances moins oxygénées, qui pourraient être les acides des graisses : on sait en effet que des glucides peuvent se transformer en lipides (en particulier au moment de la maturation des graines oléagineuses) et que la transformation inverse s'effectue également (en particulier dans la germination de ces graines). Ils exposent trois hypothèses à ce sujet.

La première est empruntée à Emil Fischer : la réduction subie par le glucose serait analogue à celle qui s'effectue dans la fermentation alcoolique, le mécanisme restant inconnu ($3C^6H^{12}O^6 \rightarrow C^{18}H^{36}O^2 + 8O^2$). Les acides les plus répandus sont justement en C^{18} ; les autres se formeraient par réduction d'autres sucres que les hexoses. Curtius et Franzen reprochaient à cette théorie de permettre, par condensation d'hexoses et de pentoses par exemple, la formation d'acides à nombre impair d'atomes de carbone, qu'on croyait à cette époque toujours absents des végétaux. Cette objection tombe aujourd'hui : on connaît les acides en C^{2n+1} retirés du règne végétal, quoique en nombre restreint.

La seconde hypothèse est basée sur les travaux de Buchner et Meisenheimer. La fermentation butyrique du glucose s'interpréterait ainsi :

Glucose → Acide lactique → Aldéhyde acétique + Acide formique
↓
Aldol → alcool butylique
Aldol → acide butyrique

Dans cette théorie, c'est par aldolisations successives que se constitueraient à partir de l'aldéhyde acétique, tous les acides gras linéaires. Mais seuls les acides à nombre pair d'atomes de carbone peuvent se former de cette manière, ce qui fait préférer par Curtius et Franzen cette théorie à la précédente. Ils remarquent toutefois que d'après la règle de Lieben, l'aldolisation devrait se faire en α, et qu'on obtiendrait alors des acides à chaîne ramifiée : ils répondent d'ailleurs à cette objection en opposant le travail de Raper (29) d'après lequel la règle de Lieben ne s'applique plus aux aldéhydes possédant une fonction alcool en β. Nous montrerons dans le paragraphe suivant que cette théorie peut être complétée par l'intervention des alcoylacroléines.

Enfin, la troisième théorie de formation des acides gras est celle de Curtius et Franzen eux-mêmes. Ils supposent que la β-propylacroléine, issue du glucose, s'aldolise avec l'aldéhyde glycolique : l'aldol formé conduirait à l'octanoïque par le même processus qu'ils imaginaient pour passer du glucose à la propylacroléine. Avec plusieurs molécules d'aldéhyde glycolique, on obtient de

même les acides à nombres pairs d'atomes de carbone supérieurs à 8.

Ainsi, pour Curtius et Franzen, c'est un mécanisme unique qui provoquerait d'abord la formation de propylacroléine aux dépens du glucose, ensuite la transformation des produits d'aldolisation de cet aldéhyde en acides. Ce rapprochement n'est pas en accord avec les données physiologiques expérimentales. Reinke et Kratschmar ont montré, en effet, que les distillats de plantes vertes conservées un certain temps à l'obscurité ne renfermaient plus d'aldéhydes, tandis que ces derniers réapparaissent par exposition des plantes à la lumière. Il existe donc une liaison au moins indirecte entre l'insolation et la production d'aldéhydes. Au contraire, de nombreuses observations ont montré que dans la feuille verte, les acides se formaient et s'accumulaient à l'obscurité seulement, tandis qu'ils disparaissaient à la lumière. Les deux réactions semblent donc de nature tout à fait différente.

En outre, Curtius et Franzen (10), postérieurement aux travaux que nous venons de rappeler, ont fait l'analyse qualitative du mélange d'acides, d'aldéhydes et d'alcools, obtenu par distillation des feuilles fraîches de charme en présence d'eau. Ils ont décelé : acides formique, acétique, β-propylacrylique et homologues de ce dernier ; alcools β-méthyl-, β-éthyl- et β-propylallyliques ; aldéhydes acétique-butyrique, *n*-valérique, β-propylacroléine et ses homologues supérieurs jusqu'au terme en C^9 (ces aldéhydes n'ont pas été obtenus à l'état de pureté, ni caractérisés directement, mais seulement transformés par oxydation en acides caractérisables). Il résulte donc que, au moins chez certaines plantes, plusieurs des homologues de la propylacroléine existent normalement dans la feuille verte, à côté des alcools et des acides qui leur correspondent. Ainsi, n'est-il plus possible de faire de la β-propylacroléine le pivot exclusif de la transformation des oses en acides gras. il reste toutefois que cet aldéhyde est le plus abondant, et que lui seul a pu être caractérisé isolément avec certitude dans *tous* les végétaux étudiés.

2° *Théorie de formation des β-alcoylacroléines à partir des produits de la fermentation anaérobie du glucose.*

Le processus de passage du glucose à la β-propylacroléine envisagé par Curtius et Franzen perd de son intérêt, puisqu'il semble bien difficile de faire dériver, d'une manière analogue, les homologues supérieurs de la β-propylacroléine de sucres homologues supérieurs du glucose. De plus, le mécanisme proposé d'hydratation-déshydratation, puis réduction, semble peu vraisemblable. Toutes les recherches effectuées depuis s'accordent au contraire avec l'hypothèse de Meisenheimer et Buchner, suivant laquelle on passerait du glucose aux acides en C^4 par l'intermédiaire de corps en C^2. Dans le cas analogue de la transformation du glucose en acide citrique par le Citromyces, Mazé (25) a démontré d'une manière certaine qu'il y avait d'abord fermentation alcoolique du glucose, et que l'acide citrique se constituait secondairement à partir de l'alcool éthylique formé. En effet la même moisissure, en

l'absence de glucose, peut se nourrir d'alcool pour élaborer cet acide citrique.

Il semble difficile à première vue d'admettre qu'un tel processus de réduction profonde du glucose par respiration anaérobie des cellules végétales puisse exister normalement dans la feuille insolée, en présence de l'excès d'oxygène résultant de l'activité chlorophyllienne. Mais cette objection s'affaiblit devant les travaux récents de Thomas (37) qui a montré, sur la pomme de terre, que la respiration anaérobie subsistait, même en milieu très oxygéné, quand l'atmosphère était riche en anhydride carbonique (50 0/0), et que dans ce cas, au lieu de fournir surtout de l'alcool éthylique, la fermentation alcoolique fournissait principalement de l'aldéhyde acétique. Or, ces conditions de forte concentration en acide carbonique semblent être réalisées, au moins en certains points de la cellule, si on admet avec Baly (2) qu'il existe une adsorption intense du gaz carbonique par les chloroplastides. De plus Neuberg (27) a mis en évidence, en le fixant sous forme de combinaison bisulfitique, l'aldéhyde acétique provenant de la fermentation alcoolique. Enfin nous avons vu plus haut que Curtius et Franzen (10) avaient rencontré l'aldéhyde acétique dans la feuille de charme. Plus récemment Mazé (25) a caractérisé l'alcool éthylique et l'aldéhyde acétique dans les feuilles vertes de toutes les plantes (une vingtaine) qu'il a examinées. Leur existence dans la feuille fraîche est donc tout à fait générale, comme celle de la β-propylacroléine.

Nous sommes donc en mesure de préciser maintenant l'hypothèse de Buchner et Meisenheimer de la manière suivante : Par aldolisation, deux molécules d'aldéhyde acétique donneraient CH^3-CHOH-CH^2-CHO (qui se transformerait facilement en méthyl-acroléine). La fixation d'une nouvelle molécule d'aldéhyde acétique fournirait après déshydratation CH^3-CH=CH-CH=CH-CHO. Cet aldéhyde ne diffère de la β-propylacroléine que par une double liaison supplémentaire, qui pourrait se trouver saturée par l'hydrogène provenant de la déshydrogénation d'une molécule d'alcool éthylique, ce qu'on peut exprimer en écrivant globalement la réaction de la manière suivante :

Alcool éthylique + 2 (ald. acétique) ⟶ β-propylacroléine + eau

Il reste évidemment à soumettre cette hypothèse à une vérification expérimentale.

Les homologues supérieurs pairs de l'acroléine pourraient dériver de la condensation d'un plus grand nombre de molécules d'alcool éthylique et d'aldéhyde acétique. Mais les homologues impairs ne pourraient se former que par condensation avec un aldéhyde (ou alcool) en C^3 (dont l'existence dans les feuilles n'a jamais été signalée jusqu'à présent), ou en C^5 (comme le pentanal, signalé par Curtius et Franzen dans la feuille de charme).

Le travail de Raper (29) signalé ci-dessus rend vraisemblables ces hypothèses, puisqu'il apporte la preuve expérimentale de la production de chaînes linéaires par condensation d'un grand nombre de molécules d'aldéhyde acétique, la règle de Lieben ne s'appliquant pas aux aldéhydes-alcools 1.3.

3° *Hypothèses sur l'utilisation des β-alcoylacroléines par la plante.*

Curtins et Franzen n'ont envisagé qu'une seule utilisation éventuelle de ces aldéhydes : leur transformation en acides gras. Cette hypothèse ne paraît nullement s'imposer à priori, puisque, sur les vingt-sept plantes examinées par eux, une seule, le noyer, élabore des quantités importantes de corps gras. Les autres n'en renferment comme toutes les plantes vertes, que des traces, sous forme soit d'émulsion cytoplasmique, soit de constituants de la cuticule épidermique. Il est intéressant de rassembler en un tableau les chiffres fournis par ces auteurs, indiquant les poids (en g.) de *m*-nitrobenzoylhydrazone de la β-propylacroléine obtenus à partir de 1 kg. de feuilles fraîches.

Charme	0,45	Aulne	0,073
Vigne	0,35	Sureau	0,060
Châtaignier	0,20	Framboisier	0,059
Fougère aigle	0,19	Marronnier d'Inde	0,032
Erable plane	0,15	Lupin	0,027
Bouleau blanc	0,14	Trèfle	0,024
Hêtre	0,14	Saule	0,022
Chêne	0,11	Noisetier	0,0066
Noyer	0,08		

On remarquera que la teneur en β-propylacroléine des feuilles de charme est 5 fois plus grande que celle des feuilles de noyer, et 70 fois plus grande que celle des feuilles de noisetier. Il est regrettable de ne pas avoir de nombre concernant les plantes à huile, comme l'olivier et le colza.

En l'absence de renseignements plus précis, on peut avec tout autant de vraisemblance voir dans les β-alcoylacroléines des matières premières de formation de certaines essences. En effet, les β-propyl-, β-butyl-, β-isoamyl- et β-hexyl-acroléines ont des odeurs pénétrantes, qui se modifient très facilement en présence de réactifs divers, ce qui indique une grande plasticité de ces molécules. L'étude de ces transformations qui, dans certains cas, sont probablement des cyclisations, aboutissant à des composés terpéniques, n'a pu encore être entreprise par nous : mais nous avons pu observer qualitativement les conditions de formation de produits à odeurs voisines de celles du tilleul, de la camomille, de l'angélique, du citron, du quinquina. On rapprochera de cette hypothèse les expériences de Ciamician et Silber (*Ber*, 1908, t. **41**, p. 1071) : hydrolyse de cyclohexanones en aldéhydes éthyléniques et acides saturés acycliques sous l'influence de la lumière ; des réactions inverses peuvent être envisagées. Enfin, la recherche des alcoylacroléines dans les parties vertes des plantes à essences permettrait de constater si une corrélation existe entre la présence de ces deux types de composés.

4° *Remarque sur la caractérisation de l'aldéhyde formique dans les plantes vertes.*

Dans l'hypothèse de Boussingault, développée par Baeyer, l'aldéhyde formique serait le produit intermédiaire de la transformation du système (CO^2, H^2O) en glucides, au cours de l'assimilation chlo-

rophyllienne. De très nombreuses recherches ont eu pour but la caractérisation de cet aldéhyde formique dans les plantes. Des résultats contradictoires ont été obtenus. Les seuls travaux qui aient établi d'une manière indiscutable la présence de l'aldéhyde formique dans les feuilles, sont ceux de Curtius et Franzen (10) qui utilisent la transformation de cet aldéhyde en acide formique par oxydation. Ils ont ainsi montré que dans les feuilles de charme (Hainbuche) on rencontrait seulement 0 mg. 86 d'aldéhyde formique par kg. de feuilles (c'est-à-dire 150 fois moins que de propylacroléine).

Sabalitschka et Riesenberg (32) attribuent l'incertitude de beaucoup de recherches à l'emploi, pour la caractérisation de l'aldéhyde formique dans le distillat des feuilles vertes, du réactif de Schiff, dont ils considèrent les résultats comme douteux. Il nous est facile d'expliquer la méprise de certains auteurs : tous les aldéhydes saturés donnent avec le réactif de Schiff une coloration rouge. Seul l'aldéhyde formique donne une coloration violet foncé ; mais les alcoylacroléines donnant une coloration violet bleu, un mélange quelconque d'aldéhydes contenant les alcoylacroléines donne tout naturellement une coloration violet foncé très analogue à celle que fournirait l'aldéhyde formique pur. Il est donc bon de mettre en garde les naturalistes contre la prétendue caractérisation de l'aldéhyde formique par cette méthode.

Bibliographie.

(1) K. v. Auwers, *Lieb. Ann., Chem.*, 1923, t. **432**, p. 46.
(2) E. C. C. Baly, *Proc. Roy. Soc. Lond.* (A), 1927, t. **118**, p. 197, 212, 219; (A), 1929 t. **122**, p. 393.
(3) E. E. Blaise et M. Maire, *Bull. Soc. chim.*, (4) 1908, t. **3**, p. 271.
(4) M. Bouis, *Ann. Chim.*, (10), 1928, t. **9**, p. 402.
(5) M. Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1929, t. **45**, p. 1076.
(6) L. Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1908, t. **3**, p. 123.
(7) L. Claisen et E. Tietze, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 2348.
(8) C. Courtot et J. Pierron, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1501.
(9) T. Curtius et H. Franzen, *Lieb. Ann. Chem.*, 1912, t. **390**, p. 89.
(10) T. Curtius et H. Franzen, *Lieb. Ann. Chem.*, 1914, t. **404**, p. 93.
(11) R. Delaby, *Ann. Chim.*, (9), 1923 t. **19**, p. 275 à 326, t. **20**, p. 33 à 81 et 196 à 232.
(12) R. Delaby et J. M. Dumoulin, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1277.
(13) R. Delaby et S. Guillot-Allègre, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1467.
(14) R. Delaby et G. Morel, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1926 t. **39**, p. 221.
(15) M. Delépine, *Ann. Chim.*, (8), 1910, t. **20**, p. 397.
(16) M. Delépine et P. Bonnet, *Bull. Soc. Chem.*, (4), 1909, t. **5**, p 879.
(17) R. Douris, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1913.
(18) J. M. Dumoulin, *Thèse Doct. Univ. Se.*, Paris, 1927, p. 28.
(19) R. Fittig et C. F. Baker, *Lieb. Ann. Chem.*, 1894, t. **283**, p. 118.
(20) R. Fittig et J. Mackensie, *Lieb. Ann. Chem.*, 1894, t. **283**, p. 85.
(21) M François et E. Boismenu, *J. Pharm. et Chim.*, (7), 1915 t. **11**, p. 52.
(22) A. Lieben, *Monatsch. chem.*, 1892, t. **13**, p. 519, et 1901, t. **22**, p. 289.
(23) R. Locquin et R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1929, t. **45**, p. 541, 869, 873, 877 et 884.
(24) M. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1908, t. **3**, p. 272.

(25) P. Mazé, *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 1391.
(26) P. Mazé et A. Perrier, *Ann. Inst. Past.*, 1904, t. **18**, p. 553 et P. Mazé, *Ann. Inst. Past.*, 1909, t. **23**, p. 830.
(27) C. Neuberg, *Bioch. Z.*, 1925, t. **165**, p. 16.
(28) C. Prévost, *Ann. Chim.*, (10), 1928, t. **10**, p. 147.
(29) H. S. Raper, *J. Chem., Soc.*, 1907, t. **91**, p. 1831.
(30) T. Rosenthal, *Lieb. Ann. Chem.*, 1886, t. **233**, p. 36.
(31) H. Rupe, M. Ronus et W. Lotz, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, t. **35**, p. 4268.
(32) Th. Sabalitschka et H. Riesenberg, *Bioch. Z.*, 1924, t. **145**, p. 373.
(33) P. Sabatier et J. B. Senderens, *Ann. Chim.* (8), 1905, t. **4**, p. 465.
(34) Schimmel, *Ber.*, 1918, April-Oktober, p. 40.
(35) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1907. t. **1**, p. 409.
(36) R. Sornet, *Rev. Ch. ind.*, 1929, t. **38**, p. 258.
(37) M. Thomas, *Biochem. J.*, 1925, t. **19**, p. 927.

(*Faculté de Pharmacie*, Paris).

N° 36. — Dédoublement alcalin des acides β-hydroxyaliphatiques. III. Acides β-lactiques disubstitués; par M. D. IVANOFF.

(11.2.1933.)

Avec J. Popoff (1) nous avons montré que les acides β-lactiques trisubstitués, chauffés avec une solution aqueuse d'alcali caustique, se décomposent quantitativement en acide et cétone correspondants. Dans les mêmes conditions, les acides β-hydroxyglutariques trisubstitués, symétriques, se dédoublent en gaz carbonique, cétone et acide (2).

Nous avons soumis à ce même traitement les acides β-lactiques disubstitués que nous avons préparés avec N. I. Nicoloff (3). Ces acides se décomposent de la même façon en donnant un aldéhyde et un acide phénylacétique :

$$R.CH(OH).CH(Ar).CO^2H = R.CHO + Ar.CH^2.CO^2H$$

Cette réaction s'accomplit plus difficilement que celles citées plus haut; dans certains cas, il faut chauffer plus de 10 heures.

L'aldéhyde formé peut subir, sous l'action de l'alcali caustique, certaines transformations. Si c'est un aldéhyde aromatique, il donnera la réaction de Cannizzaro, tandis que les aldéhydes aliphatiques subiront une condensation aldolique. Ces réactions ne s'effectuent que dans une faible proportion et il n'est pas difficile, dans la majorité des cas, d'identifier les produits du dédoublement, l'aldéhyde et l'acide.

Pour éviter ces réactions secondaires, nous avons essayé de capter l'aldéhyde sous forme d'oxime. Dans ce but on ajoute, à l'acide initial, du chlorhydrate d'hydroxylamine ; on obtient alors

(1) D. Ivanoff et J. Popoff, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 1547.
(2) D. Ivanoff et N. I. Nicoloff, *Ibid.*, 1932, t. **51**, p. 1337.
(3) D. Ivanoff et N. I. Nicoloff, *Ibid.*, 1932, t. **51**, p. 1325.

l'acide, Ar.CH^2.CO^2H, presque pur. Quant à l'aldéhyde, il est identifié par le point de fusion de son oxime.

La séparation de l'acide et de l'oxime, qui se trouvent dans le milieu réactionnel sous forme de sels alcalins, est réalisée au moyen de gaz carbonique. Sous l'action de ce gaz, seul le sel alcalin de l'oxime est décomposé, d'après l'équation :

$$R.CH{=}N.OK + CO^2 + H^2O = R.CH{=}N.OH + CO^3HK$$

Nous avons appliqué les deux méthodes — avec ou sans hydroxylamine — et la première, uniquement pour des oximes solides.

Il est évident que par cette méthode on peut établir la constitution des dits acides et qu'on peut l'appliquer à d'autres acides de constitution analogue.

Partie expérimentale.

Quand la décomposition se fait en l'absence d'hydroxylamine, le mode opératoire est le même que pour les acides β-lactiques trisubstitués (4). Ici, la durée du chauffage est plus longue, elle a été indiquée pour chaque corps.

Dans le cas de décomposition avec oximation de l'aldéhyde, on prend, pour 1 molécule d'acide, 1,5 molécule de NH^2.OH,HCl, on ajoute un excès d'une solution aqueuse de potasse à 20 0/0 et un peu d'alcool ordinaire; le mélange est chauffé au réfrigérant ascendant. Après que la réaction est finie, on chasse l'alcool et la solution alcaline est saturée avec du gaz carbonique. L'oxime libérée est extraite à l'éther et, après distillation du solvant, on prend son point de fusion. La solution aqueuse contenant l'acide, sous forme de sel, est acidulée avec un acide minéral, l'acide phénylacétique dégagé est extrait à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant. L'acide phénylacétique est caractérisé par son point de fusion.

I. *Acides se décomposant en aldéhydes aliphatiques.* — Pour presque tous ces acides je n'ai pas cherché à identifier les aldéhydes car ils sont liquides, de même que leurs oximes.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-après :

Acide Formule	g.	Potasse cm^3	Durée du chauffage heures	Acide Phénylacétique g.
CH^3.CH(OH).CH(o-C^6H^4Cl).CO^2H	1,30	10	2	1,20
$(CH^3)^2$.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H (acide "A")	0,85	10	10	0,60
— (acide "B")	0,20	10	11	0,15
$CH^3(CH^2)^5$.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H	3,20	15	10	— (5)

II. *Acides se décomposant en aldéhydes aromatiques.* — Pour quelques acides seulement, on a fait des essais en présence de NH^2.OH.HCl.

(4) *Loc. cit.*

(5) La décomposition n'était pas tout à fait totale, mais il a été très facile après une recristallisation dans l'eau, d'identifier l'acide phénylacétique. L'œnantal a été caractérisé par son odeur spécifique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Acide Formule	g.	Potasse cm^3	$NH^2.OH.HCl$ g.	Durée de chauffage heures	Acide phénylacétique g.	Aldéhyde ou oxime g.
$C^6H^5.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2,00	5	—	5	1,40	0,70
—	1,30	10	0,6	3,5	0,90	— (4)
Ether-sel éthylique	0,50	5	—	3,0	—	0,12 (5)
—	3,00	25	1,1	5	1,5	1,30 (6)
p-$OH.C^6H^4.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	0,45	5	—	2	0,3	0,2 (7)
p-$CH^3.O.C^6H^4.CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$...	0,90	5	—	1,5	0,5	0,35
$CH^2O^2>C^6H^3CH(OH).CH(C^6H^5).CO^2H$	2,00	5	—	4	1,3	0,80
—	2,00	10	0,75	5	—	0,80
$[C^4H^3>O].CH(OH).CH(C^6H^5)CO^2H$	1,00	15	0,44	3,5	0,7	0,40 (8)

En résumé, les acides β-lactiques du type $R.CH(OH).CH(Ar)CO^2H$, se décomposent, en milieu alcalin, en aldéhyde correspondant et acide $Ar.CH^2.CO^2H$. Quand la décomposition est faite en présence de $NH^2.OH.HCl$, au lieu de l'aldéhyde, on obtient son oxime. Par cette méthode on peut démontrer la constitution de pareils acides.

(Institut chimique de l'Université de Sofia.)

N° 37. — Mode de préparation simple des styrolènes; par D. GAUTHIER et P. GAUTHIER.

(14.2.1933.)

Parmi les diverses réactions utilisées pour obtenir les styrolènes $Ar.CH=C<^{R_1}_{R_2}$, celle qui consiste à éliminer les éléments de l'eau chez un carbinol $Ar.CHOH.CH<^{R_1}_{R_2}$ donne d'excellents résultats si on la réalise en distillant ce carbinol sur un bisulfate alcalin employé dans la proportion d'environ 5 0/0.

Les réactions susceptibles de fournir les styrolènes $Ar.CH=C<^{R_1}_{R_2}$ (R_1 et R_2 représentant soit de l'hydrogène, soit un alcoyle) sont assez variées. Une bibliographie très détaillée est donnée à ce sujet par S. Sabetay (1) dans un mémoire où cet auteur fait connaître un excellent procédé d'obtention du styrolène proprement

(6) L'oxime cristallise seulement après amorçage avec un cristal d'anti-benzaldoxime, elle fond à 32-34°.

(7) Ponr séparer l'aldéhyde phénolique de l'acide phénylacétique, on opère de la même façon que dans le cas des oximes.

(8) Ce dédoublement, fait en milieu hydroalcolique (10 cm^3 d'alcool), n'a pas donné de produits secondaires et la couleur du mélange réactionnel n'a pas changé, sensiblement. Par contre, la décomposition du même acide, en milieu potassique et en l'absence d'alcool et de $NH^2.OH.HCl$, a donné un liquide noir d'où il fut impossible de tirer quoi que ce soit.

(1) S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, t. 45, p. 69.

dit. Toutefois, quelques unes de ces réactions seulement sont utilisées, en pratique, pour la préparation de tels carbures éthyléniques. Par exemple, le styrolène ordinaire $C^6H^5.CH{=}CH^2$, terme le plus simple de cette série d'hydrocarbures, s'obtient habituellement en utilisant l'une ou l'autre des réactions suivantes :

1° Décomposition pyrogénée de l'acide cinnamique :

$$C^6H^5.CH{=}CH.COOH \longrightarrow CO^2 + C^6H^5.CH{=}CH^2$$

2° Réaction du magnésium sur le dibromoéthylbenzène :

$$C^6H^5.CHBr.CH^2Br + Mg \longrightarrow Br^2Mg + C^6H^5.CH{=}CH^2$$

3° Elimination des éléments de l'eau soit dans le benzylcarbinol, soit dans le phénylméthylcarbinol :

$$C^6H^5.CH^2.CH^2OH \longrightarrow H^2O + C^6H^5.CH{=}CH^2$$
$$C^6H^5.CHOH.CH^3 \longrightarrow H^2O + C^6H^5.CH{=}CH^2$$

Le procédé Sabetay, auquel nous venons de faire allusion, consiste précisément à provoquer la déshydratation du premier de ces carbinols en le distillant sur de la potasse caustique. Le rendement en hydrocarbure est sensiblement théorique.

Cette action déshydratante assez curieuse s'exerce pareillement sur les divers alcools primaires de la forme $Ar.CH(R).CH^2OH$ en produisant les carbures éthyléniques correspondants (2). Au contraire de ce qu'on pourrait supposer, elle ne s'exerce plus sur les alcools d'un type différent. Le nombre des styrolènes qu'on peut obtenir de la sorte est donc assez limité.

De toutes les méthodes que l'on peut utiliser pour préparer avantageusement ces styrolènes, la déshydratation d'un carbinol $Ar.CHOH.CH{<}^{R_1}_{R_2}$ reste, en définitive, la plus générale et la plus simple, en raison de la facilité avec laquelle on peut obtenir ce carbinol, soit par l'hydrogénation d'une cétone $Ar.CO.CH{<}^{R_1}_{R_2}$, soit par action d'un organo-magnésien sur une aldéhyde :

$$(ArMgX \text{ sur } {}^{R^1}_{R^2}{>}CH.CHO, \text{ ou } {}^{R^1}_{R^2}{>}CH.MgX \text{ sur } Ar.CHO)$$

Pour obtenir les nombreux styrolènes qu'ils ont fait connaître dans une série de mémoires, Klages (3) et ses collaborateurs réalisent en deux temps cette élimination des éléments de l'eau, chez de tels carbinols. L'alcool est préalablement transformé en son éther chlorhydrique, puis ce dernier est chauffé pendant quelques heures avec de la pyridine; il perd ainsi HCl et devient carbure styrolénique :

$$Ar.CHOH.CH{<}^{R^2}_{R^1} \longrightarrow Ar.CHCl.CH{<}^{R^2}_{R^1} \longrightarrow Ar.CH{=}C{<}^{R^2}_{R^1}$$

(2) SABETAY et TCHANG MINTSOU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, t. 45, p. 842. — SABETAY, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1930, t. 47, p. 614.

Mais cette élimination des éléments de l'eau peut aussi être réalisée directement et plus simplement par d'autres moyens dont quelques-uns sont déjà bien connus : emploi d'un déshydratant ou d'un catalyseur (P^2O^5, SO^4H^2, porosite de Fourneau, etc.).

C'est ainsi que le phénylétbylcarbinol, passant vers 400° sur de la porosite est transformé en α-pbénylpropène (4) :

$$C^6H^5.CHOH.CH^2.CH^3 \rightarrow C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$$

Le pbénylméthylcarbinol, chauffé vers 110° avec un volume d'acide $SO^4H^2 + 3H^2O$ égal à 2 0/0 de celui de l'alcool donne du styrolène (5) :

$$C^6H^5.CHOH.CH^3 \rightarrow C^6H^5.CH{=}CH^2$$

Par chauffage du *p*-bromophénylméthylcarbinol ou du *p*-bromophényléthylcarbinol avec de l'anhydride phosphorique, R. Quelet (6) a préparé le *p*-bromostyrolène et le *p*-bromopropénylbenzène :

$$C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{CHOH.CH^3\,(4)} \rightarrow C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{CH{=}CH^2\,(4)}$$

$$C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{CHOH.CH^2.CH^3\,(4)} \rightarrow C^6H^4{<}^{Br\,(1)}_{CH{=}CH.CH^3\,(4)}$$

hydrocarbures précédemment obtenus par Ziegler et Tiemann (7) en chauffant pendant un certain temps les carbinols correspondants avec du bisulfate de potassium.

Les essais que nous avons effectués pour passer d'un carbinol $Ar.CHOH.CH{<}^{R_1}_{R_2}$ au styrolène correspondant nous ont fait reconnaître que l'emploi d'un bisulfate alcalin (SO^4HK et mieux encore SO^4HNa) était en général très avantageux.

L'opération consiste, non pas à chauffer longuement l'alcool avec le bisulfate, mais à le distiller lentement sur cet agent déshydratant, ce dernier étant employé dans la proportion de 5 0/0 environ. L'eau et le carbure distillés forment deux couches liquides que l'on sépare par décantation. La couche organique est desséchée, puis rectifiée ; elle fournit le styrolène avec de bons rendements.

Styrolène $C^6H^5.CH{=}CH^2$. — Nous obtenons le phénylméthylcarbinol nécessaire pour la préparation de ce carbure soit par action de CH^3MgI sur $C^6H^5.CHO$, soit par action de C^6H^5MgBr sur $CH^3.CHO$. Dans le premier cas, le rendement en carbinol rectifié atteint très régulièrement 93 0/0 ; dans le second cas, il est un peu inférieur à ce chiffre, tout en restant très voisin.

(3) Klages, *Ber. D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2245 ; *Ber. D. ch. G.*, 1903, t. 36 p. 621. — Klages et Keil, *Ber. D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1632. — Klages, *Ber. D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2301.

(4) Fourneau et Puyol, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 424.

(5) Sendbrens, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 612.

(6) R. Quelet. *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, t. 45, p. 75.

(7) Ziegler et Tiemann, *Ber. D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 3414.

Déshydraté dans les conditions indiquées, le carbinol fournit le styrolène avec un rendement de 75 0/0 en produit rectifié :

Eb. : 57-58° sous 32 mm.

Dibromostyrolène, après cristallisation dans l'alcool, F. 74° (bloc Maquenne).

α-Propénylbenzène $C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$. — Le phényléthylcarbinol correspondant s'obtient avec un rendement de 85 0/0 par réaction de C^2H^5MgBr sur $C^6H^5.CHO$.

Déshydraté, il permet d'obtenir le propénylbenzène avec un rendement de 85 0/0. :

Eb. : 64-65° sous 10 mm.
$C^6H^5.CHBr.CHBr.CH^3$ crist. F. 67°

p-*Méthylstyrolène* $CH^3.C^6H^4.CH{=}CH^2$. — Le carbinol nécessaire pour la préparation de cet hydrocarbure a été obtenu avec un rendement de 84 0/0 en réduisant au moyen de l'hydrogène naissant (alcool + sodium) la cétone $CH^3C^6H^4.CO.CH^3$.

Hydrocarbure Eb. : 166-167 sous 724 mm.
$CH^3.C^6H^4.CHBr.CH^2Br$ crist. F. 45°

p-*Ethylstyrolène* $C^2H^5.C^6H^4.CH{=}CH^2$. — Le carbinol correspondant a été obtenu avec un rendement de 74 0/0 par réduction de la cétone $C^2H^5.C^6H^4.CO.CH^3$.

Par déshydratation, il a fourni l'hydrocarbure avec 80 0/0 de rendement :

Eb. : 86° sous 20 mm.
$C^2H^5.C^6H^4.CHBr.CH^2Br$ crist. F. 66°

α-Buténylbenzène $C^6H^5.CH{=}CH.CH^2.CH^3$. — Le carbinol a été obtenu par réaction de C^3H^7MgBr sur $C^6H^5.CHO$ (Rendement : 80 0/0).

Sa déshydratation a fourni le buténylbenzène avec un rendement de 78 0/0.

Eb. : 85° sous 12 mm.
Dibromure cristallisé, F. 71°

Ce procédé si simple de déshydratation des carbinols secondaires alcoylaryliques s'applique avec non moins de succès, comme il était naturel de s'y attendre, aux carbinols tertiaires. Nous l'avons constaté, en particulier, avec le diméthylphénylcarbinol et le phénylcyclohexanol :

$$C^6H^5.COH{<}^{CH^3}_{CH^3} \quad \text{et} \quad C^6H^5.COH{<}^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}{>}CH^2$$

qui nous out fourni avec des rendements excellents le phénylpropène $C^6H^5.C{\lessgtr}^{CH^2}_{CH^3}$ et le phénylcyclohexène :

$$C^6H^5.C{\lessgtr}^{CH-CH^2}_{CH^2.CH^2}{>}CH^2$$

dont nous avions besoin pour d'autres synthèses.

N° 38. — De la structure du di-isobutylène de Malbot; par A. D. PETROFF, L. I. ANZOUSSE et D. N. ANDREEFF.

(10.12.1932.)

A côté du 2.2.4-triméthyle-3-pentène ou du di-isobutylène de Boutleroff (1), ainsi que du 2.2.3-triméthyl-3-pentène, synthétisé par L. Clarke et W. Jons (2), on trouve dans la littérature des données sur l'existence d'une certaine variété du di-isobutylène, à savoir de l'hydrocarbure, préparé à l'origine par Malbot et Gentil (3), par l'action de Cl^2Zn sur l'alcool iso-butylique. La structure de l'hydrocarbure de Boutleroff, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le triméthyl-carbinol, ou par la polymérisation de l'iso-butylène, a été établie encore par Boutleroff. Cet auteur, vu les résultats de l'oxydation par MnO^4K de 3 0/0 de son hydrocarbure, bouillant entre 102-104°, est arrivé à la conclusion qu'il est principalement composé de la forme isomérique (I).

(I) $(CH^3)^3.C.CH{=}C(CH^3)^2$ et (II) $(CH^3)^3.C.CH^2.C{=}CH^2$ (avec CH^3 sur le C de la double liaison)

Les investigateurs qui lui ont succédé, Me Cubbins et Adkins (4), se basant sur l'oxydation plus faible par l'ozone, sont arrivés au contraire à une conclusion de la prédominance de la forme isomérique (II). Enfin, récemment, F. Whitmore et S. Wrenn (5), qui disposaient d'une très grande quantité de di-iso-butylène, ont séparé ces isomères par une distillation fractionnéeet ont démontré que l'isomère (I) bout à 103°,0-103°,4, et l'isomère II à 100°,1-100°,2.

De plus, Boutleroff, en oxydant son hydrocarbure par le mélange chromique a démontré, parmi les prod. neutres de l'oxydation, à côté de l'acétone, la présence d'une cétone, Eb. : 125-130°, à laquelle il a été attribué la structure : $(CH^3)^3.C.CH^2.CO.CH^3$. Cette cétone a été évidemment formée par l'oxydation de la seconde forme isomérique, tandis que la première forme a produit l'acétone et l'acide triméthyl-acétique. Me Cubbins et Adkins ont préparé la semicarbazone de cette cétone (méthyl-néopentyl-cétone) F. 176°, et ont aussi extrait, sous forme de semi-carbazone, l'aldéhyde triméthyl-acétique, qu'on obtient de la première forme isomérique et qui n'avait pas encore été jusqu'alors découvert par Boutleroff.

La structure du 2.2.3-triméthyl-3-pentène (qui, apparemment, peut exister sous les deux formes) :

(I) $(CH^3)^3.C.C{=}CH.CH^3$ (avec CH^3 sur le second C) et (II) $(CH^3)^3.C.CH{=}CH^2$ (avec CH^3 sur le CH)

(1) *J. Soc. Ph. Ch.*, 1877, t. 9, p. 38.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 174.
(3) *C. R.*, 1899, t. 108, p. 957 ; *Ann. chim. phys.*, [9], 1890, t. 19, p. 370.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 2547.
(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, t. 53, p. 31-136.

découle évidemment de la méthode de sa synthèse. Cet hydrocarbure, cependant, n'a pas été soumis à l'oxydation et la question de la prédominance de la 1re et de la 2e forme isomérique n'a pas encore été soulevée.

Il est intéressant de marquer que, tandis que l'hydrogénation du 2.2.4-triméthyl-pentène, sous la pression atmosphérique (6), comme sous haute pression (7), donne le 2.2.4-triméthyl-pentane, qui bout au-dessous de l'oléfine initiale, l'hydrogénation du 2.2.3-triméthyle-pentène a produit l'hydrocarbure saturé correspondant qui bouillait dans les mêmes limites que l'oléfine initiale (110°,5-110°,8).

La structure du di-isobutylène Malbot et Gentil (qui se distingue du 2.2.4-triméthyle-pentène par une plus haute température d'ébullition (— 110°-113 à 780° μ), autant que nous le savons, n'a été étudiée ni par ces savants, ni plus tard.

Nous avons d'abord répété la synthèse de Malbot et Gentil en suivant les indications de ces auteurs.

Plus tard nous avons quelque peu changé ces conditions et avons fait une série d'expériences pour obtenir le di-isobutylène, non pas sous pression atmosphérique, mais sous haute pression, en usant pour cela d'un autoclave d'acier résistant. Les meilleurs résultats ont été obtenus à la température de 300-330°, la durée du chauffage étant de 11 heures et la quantité de Cl^2Zn douze fois moins grande que cela n'est nécessaire pour l'exécution de l'opération sous la pression atmosphérique.

La fraction principale (point d'ébullition : 107-112° sous 760 mm.) s'obtenait avec un rendement de 5,2 0/0 du poids de l'alcool initial, tandis qu'à la pression atmosphérique nous ne l'obtenions qu'avec un rendement de 2,3 0/0.

De cette manière, la méthode d'obtention sous haute pression du di-isobutylène donne un effet plus que double, avec une dépense de catalyseur douze fois moindre que si l'on opère à la pression atmosphérique.

Après des fractionnements multiples du di-isobutylène de Malbot et Gentil, obtenu en quantité supérieure à 300 g., nous avons séparé une fraction, bouillant continuellement avec les constantes suivantes : Eb_{760} : 108-112° ; $n_D^{15,5} = 1,4190$; $d_{15}^{15} = 0,7323$.

L'indice de brome était de 151 (en théorie 143).

L'hydrocarbure a été hydrogéné à 200° sous pression en employant comme catalyseur de l'oxyde de nickel.

Les résultats suivants ont été obtenus :

1re fraction, Eb. : 102-107°; $n_D^{17} = 1,3970$; $d_{15}^{15} = 0,7127$.

2e fraction, Eb. : 107-113°; $n_D^{17} = 1,4003$; $d_{15}^{15} = 0,7200$.

En même temps l'hydrogénation du di-isobutylène de Boutleroff (Eb.: 102-104° ; $d_{15}^{15} = 0,7219$ et $n_D^{17} = 1,4118$) a donné dans les mêmes conditions le 2.2.4-triméthyl-pentane avec les constantes suivantes :

Eb_{760} : 97-100° ; $d_{15}^{15} = 0,6935°$; $n_D^{17} = 1,3937$.

(6) G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, t. 19, p. 145.

(7) A. D. Petroff et E. Z. Ivanoff, *Bull. Soc. chim.* [4], 1931, t. 47, p. 1270 ; A. D. Petroff, D. N. Andreeff et B. A. Tchapliouine, 1932, t. 5, p. 573.

Un échantillon du 2.2.4-triméthyl-pentane, reçu par nous, des Etats-Unis de l'Amérique du Nord et préparé à l'usine par la firme Rohm et Haas à l'effet de déterminer les détonations de combustibles possédait les constantes suivantes :

Eb_{760} : 98°,3-99°,3 ; $d_4^{20} = 0,6917$; $n_D^{17} = 1,3934$.

La comparaison des résultats de l'hydrogénation du di-isobutylène de Malbot avec les résultats de l'hydrogénation du 2.2.4-triméthyl-pentène et du 2.2.3-triméthyl-pentène, nous a fait supposer que le di-isobutylène de Malbot est un mélange des isomères indiqués.

Pour vérifier cette supposition, nous avons synthétisé, suivant Clarke et Jons, le 2.2.3-triméthyl-pentène et exécuté son oxydation parallèlement à l'oxydation du di-isobutylène de Malbot dans les mêmes conditions, où Boutleroff a oxydé le 2.2.4-triméthyl-pentène. Etant donné que la comparaison des produits de caractère acide obtenus par oxydation ne promettait *a priori* aucune différence sensible (8), nous n'avons étudié que les produits d'oxydation de caractère neutre.

En même temps, dans le cas du di-isobutylène de Malbot, nous n'avons réussi à constater que la présence du méthyl-néo-pentyl-cétone, vu que la cristallisation fractionnée des semi-carbazones, obtenue avec fractions bouillant entre 100 et 130°, n'a donné qu'une semi-carbazone fusible à 172°, et dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Subst., 0,1445 g., N^2, 31,05 cm³ à 16° sous 756 mm. ; tr. : N 0/0, 24,59. — II. Subst., 0,1652 g., N^2 36 cm³ à 20° sous 753,8 mm. ; tr. : N 0/0, 24,60.

Parmi les produits de l'oxydation du 2.2.3-triméthyl-pentène effectuée par le mélange chromique, il n'a pas été trouvé d'aldéhyde ni de cétone, ce qui s'explique apparemment par la prédominance de la seconde forme isomérique (9) :

$$(CH^3)^3.C.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH^2$$

et de la légère oxydation de l'aldéhyde méthyltertiaire-butyl-acétique en un acide correspondant dans les conditions de l'oxydation effectuée par le mélange.

Par conséquent on peut considérer comme prouvé, la présence du 2.2.4-triméthyl-pentène dans le di-isobutylène de Malbot et comme très probable aussi (d'après les résultats de l'hydrogénation et de l'oxydation) celle du 2.2.3-triméthyl-pentène. Pour prouver cette dernière déduction nous nous disposons à exécuter plus tard l'oxydation parallèle par l'ozone du di-isobutylène de Malbot et du 2.2.3-triméthyl-pentène.

(8) A. M. Boutleroff note la formation des acides C_8, C_7 et C_6 à l'oxydation du 2.2.4-triméthyl-pentène (*J. Soc. chim. Russe*, 1877, t. 9, p. 52.

(9) Il se peut que ce résultat provienne de l'influence de l'oxydant, qui transforme la 1re forme isomérique en la seconde (la déduction analogue a déjà été faite par A. N. Prilejaeff au sujet du 2.2.4-triméthyl-pentène, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 42, p. 4812).

Dans la synthèse de Malbot, on obtient, évidemment, le 2.2.3-triméthyl-pentène par suite de l'isomérisation du 2.2.4-triméthyl-pentène sous l'influence d'un agent isomérisant spécifique tel que Cl^2Zn.

L'influence isomérisante de Cl^2Zn a déjà été plusieurs fois indiquée auparavant dans la littérature. Citons, comme exemple, que V. N. Ipatieff (10) en faisant passer le méthyl-éthyl-carbinol au-dessus de Al^2O^3, n'a remarqué la formation du butylène qu'avec les traces de l'isobutylène, tandis qu'une grande quantité d'iso-bntylène a été obtenue avec Cl^2Zn. De plus, A. D. Petroff et E. Z. Ivanoff (11) ont noté que par condensation thermique du cétone les hydrocarbures oliféniques de la structure iso se forment de préférence en présence de Cl^2Zn: parmi eux on a identifié le di-iso-butylène.

N°. 39. — Acides arsiniques à fonction alcoolique ; M. E. FOURNEAU et Mme Y. de LESTRANGE.

(4.3.1933.)

L'influence de la fonction alcoolique sur l'activité thérapeutique des acides arylarsiniques n'avait pas été jusqu'ici déterminée. Les auteurs ont étudié trois acides arsiniques dérivés de l'alcool benzylique du type $AsO^3H^2.C^6H^4.CH^2OH$ (1-2 ; 1-3 ; 1-4), et deux acides dérivés de l'alcool phényléthylique $AsO^3H^2.C^6H^4.CH^2.CH^2OH$ ainsi que des dérivés aminés et hydroxylés (fonction phénolique) correspondants. L'influence de la fonction -CH^2OH est plutôt favorable.

Les acides décrits dans le présent travail se préparent en faisant agir l'acide arsénieux sur les sels des dérivés azoïques de l'alcool benzylique et de l'alcool phénylétbylique (méthode de Bart). Les matières premières sont : les trois alcools aminobenzyliques, leurs dérivés acétylés, les alcools ortho et para amino phénylacétiques, l'acétate de l'alcool 3-nitro-4-acétylaminobenzylique et l'alcool 3-nitro-4-aminobenzylique ; l'alcool 3-amino-6-nitrobenzylique ; l'alcool 2-amino-5-nilrobenzylique ; l'alcool 3-nitro-4-aminophénylhétylique.

Les seuls acides arsiniques utilisés actuellement dans le traitement des maladies à protozoaires ou à spirilloses, contiennent une fonction aminée fixée directement sur le noyau : atoxyl, tryparsamide, stovarsol, orsanine, etc. Ehrlich considérait cette fonction comme indispensable, ou tout au moins comme favorable à l'action thérapeutique (euthérapeutique, selon sa propre expression), et pendant longtemps les chimistes se sont évertués à la conserver dans les édifices moléculaires plus ou moins complexes qu'ils imaginaient. Cependant on savait, même du temps d'Ehrlich et par ses propres expériences, que les acides ne contenant que des fonctions phénoliques agissaient sur les protozoaires.

Dans une de ses premières publications (1) l'un de nous mit en lumière ce fait que la fonction phénolique imprimait à l'acide phénylarsinique une activité thérapeutique aussi forte que la fonction aminée, du moins sur les trypanosomiases des petits animaux de

(10) *J. C. Ch. R.*, 1907, p. 897.
(11) *Bull. Soc. chim.* [4], 1930, t. 47, p. 1270.
(1) E. Fourneau, *Ann. Inst. Past.*, 1923, t. 37, p. 357.

laboratoire. Plus tard, Albert (2) découvrit l'activité remarquable des acides arsiniques à fonction acétonique ; récemment King (3) montre l'activité des amides de l'acide phénylarsinique carbonique, en particulier de la benzamide arsinique. Des acides possédant des fonctions aldéhydiques ont été préparés par Albert (4) et Gibson (5). Enfin, on ne peut considérer comme des acides aminés proprement dits ceux de Binz et Räth (6) qui dérivent de la pyridine et qui possèdent exclusivement des oxhydryles, ou leur forme tautomérique.

Comme fonction importante dont il était intéressant d'étudier l'influence, restait surtout la fonction alcoolique. Nous avons essayé de combler cette lacune en préparant quelques dérivés de l'alcool phényléthylique et de l'alcool benzylique, en particulier les trois acides oxyméthyl-phénylarsiniques-1-2, 1-3, 1-4.

L'acide 1-4 est un peu plus actif que le trypoxyl (atoxyl ou dérivé aminé correspondant) sur le nagana des souris, car à la dose tolérée il guérit à coup sûr tous les animaux traités. L'acide 3-hydroxyméthly-4-aminophénylarsiuique, c'est-à-dire le trypoxyl possédant CH^2OH en plus, est 3 à 4 fois plus actif que le trypoxyl. On voit que la fonction CH^2OH a une influence plutôt favorable.

Les documents relatifs aux essais sur l'animal (souris) infecté de trypanosomiase (nagana) seront publiés dans le *Bulletin de la Société de Pathologie Exotique* par M. Bovet. Nous dirons seulement ici que les plus actifs (par voie intramusculaire) parmi les arsenicaux décrits dans notre travail sont :

Acide 2-amino-4-hydroxyméthylphénylarsinique (668)

Dose tolérée : DMT = 0,010 ; Dose curative : DC = 0,005 ; Index chimiothérapique : I = 4

Acide 2-hydroxy-4-hydroxyméthylphénylarsinique (722)

DMT = 0,020 DC = 0,005 ; I = 4

Acide 3-hydroxyméthyl-4-aminophénylarsinique (683)

DMT = 0,030 DC = 0,010 I = 3

(Voie intraveineuse chiffres fournis par M. Launoy) DMT = 0,006 DC = 0,001 I = 6

Cet acide est donc particulièrement actif.

Acide p-*hydroxyméthylphénylarsinique* (724).

$$CH^2OH.C^6H^4.AsO^3H^2$$

On prépare d'abord l'alcool *p*-nitrobenzylique en nitrant l'acétate de benzyle, ce qui donne les deux isomères ortho et para. La fonction nitrée est transformée en fonction aminée, et celle-ci en fonction arsinique (méthode de Bart).

(2) A. Albert D. R. P. 445.669, *Chem. Zentralbl.*, 1927, t. 2, p. 867, etc.
(3) H. King, *J. Chem, Soc.*, 1930, p. 669.
(4) A. Albert, B. P. 259.245 (*Chem. Abstr.*, 1927, p. 3425), etc.
(5) C. S. Gibson, B. Levin, *Soc.*, 1931, p. 2388.
(6) A. Binz et Rath, *Lieb. Ann.*, 480, 1930, 172, C. 1930, t. 11, p. 569, D.R.P 525.090, C. 1931, t. 11, p. 770, etc.

Acétate de nitro-benzyle-1.4. — En nitrant 100 g. d'acétate de benzyle par 300 g. de NO^3H (d=1,47) entre -5 et -1°. Laisser monter la température à +10°, verser sur de la glace. Essorer la masse cristalline pour la débarrasser du dérivé ortho (liquide) et faire recristalliser le dérivé para dans de l'alcool absolu. Rendement =50 g. F. 78-80°.

Alcool 1-4-nitrobenzylique. — Saponifier l'éther acétique 578 g. en le dissolvant à l'ébullition dans 150 g. d'alcool absolu et en ajoutant 136 g. de lessive de souve (à 15 0/0 HONa). Agiter, abandonner 5 minutes ; refroidir dans un mélange réfrigérant et verser dans 200 g. d'eau glacée. Essorer, recristalliser dans l'alcool à 30 0/0. — Rendement 54 g. F. 93°.

Alcool aminobenzylique-1.4. — Réduire l'alcool nitrobenzylique par Zn et Cl^2Ca (méthode de Fcrber) en ayant soin de n'employer que de la poudre de Zn porphyrisée fraîche. 50 g. de nitré donnent 33 g. d'amino.

On prépare le *diazo* de l'alcool aminobenzylique en employant les quantités suivantes : amino alcool, 26 g. ; ClH conc., 92,5 g. eau, 57,5 ; nitrite de sodium, 52,5. Laisser monter à 10°. Verser dans une solution portée à 50° de : arsénite de sodium, 100 g. eau, 300 cm³ ; sulfate de cuivre, 12,5 g. ; lessive de soude, 0,5, cette solution étant placée dans une grande terrine. Agiter vivement. Mousse abondante. Chauffer au bain-marie pendant 1/4 h. Abandonner ensuite pendant 1/2 h. Essorer, neutraliser au rouge Congo. Filtrer et évaporer à sec. Reprendre par quelques cm³ de solution saturée de CO^3Na^2. Filtrer. Neutraliser au rouge Congo. Rendement 8 à 10 g. — Recristalliser dans l'eau. Belles tablettes rectangulaires incolores, peu solubles dans l'eau froide, et dans l'alcool absolu froid ; assez soluble à chaud dans ces deux solvants. As 0/0 32,4. Calculé 32,3.

Sel de sodium. — Il s'obtient en précipitant par l'alcool et l'éther une solution aqueuse sodique concentrée et neutre au tournesol. Cristallise avec 3 mol. d'eau. As 0/0 26. Calculé 25,8.

La solution du sel de sodium précipite à chaud par Cl^2Ca en houppettes de petits prismes très bien formés et par SO^4Mg ; elle ne précipite ni par Cl^2Ba ni par Cl^2Sr.

Acide m-*hydroxyméthylphénylarsinique* (725).

On part du nitrobenzaldéhyde qu'on réduit en alcool correspondant par la méthode de Cannizzaro. 150 g. de nitrobenzaldéhyde sont agités pendant 1/2 h. avec de la lessive de potasse (450 g. d'eau et 75 g. HOK). Laisser reposer une nuit. Etendre à 900 cm³ ; extraire à l'éther, etc. Rendement 55 g. Eb_{18} : 170-184°

La réduction de l'alcool nitré se fait comme pour l'isomère para. 160 g. de dérivé nitré donnent 91,5 g. d'aminoalcool F. 95°. On fait le diazo avec 52 g. d'amine, 370 g. (7,6 *n*) 116 g. d'eau et 105 g. de nitrite de sodium. On opère comme pour le dérivé para. Evaporer à sec ; après neutralisation reprendre par l'alcool absolu. Evaporer. Abandonner dans une cloche sur SO^4H^2. Le résidu se prend en une masse cristallise (12 g.) qu'on étend sur des plaques poreuses. Très soluble dans l'eau et l'alcool. Une solution alcoolique, même con-

centrée, ne précipite pas par son volume d'acétone, il faut ajouter, pour troubler la solution, un assez grand volume d'éther. Cristaux prismatiques.

Sel de sodium. — Dissoudre l'acide dans CO^3Na^2 jusqu'à neutralité au tournesol. Ajouter de l'alcool et de l'éther jusqu'à louche persistant. Abandonner à la glacière. Huile se prenant en masse. Essorer, laver rapidement à l'alcool absolu, recristalliser dans un mélange d'eau, d'alcool et d'éther. Tablettes très solubles à chaud dans l'alcool absolu. La solution à 10 0/0 de ce sel de sodium précipite à chaud par SO^4Mg contenant 3 mol. d'eau de petits sphéroïdes brillants, et par Cl^2Ca des aiguilles très peu solubles dans l'eau à chaud.

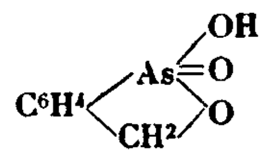
Acide o-hydroxyméthylphénylarsinique (738) (anhydride).

L'alcool *o*-nitrobenzylique s'obtient, soit dans les résidus de préparation du dérivé para, soit par traitement de l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque : 200 g. d'aldéhyde, 200 g. d'eau. Faire fondre l'aldéhyde dans l'eau chaude. Laisser baisser la température à 40°. Ajouter d'abord, d'un coup : 100 g. de lessive de soude, puis environ 50 g. par petites portions. La température s'élève à 65° (ne pas la laisser monter au-dessus), refroidir. Essorer. Reprendre le précipité par 500 g. d'eau. Chauffée jusqu'à dissolution. Rendement 70 g. F. 73°.

La réduction de l'alcool et la préparation de l'acide arsenical se font comme dans le cas du dérivé méta.

Le dérivé arsenical se sépare après que la réaction de Bart est terminée sans qu'il soit nécessaire d'évaporer, car il est très peu soluble dans l'eau. — Rendement 25 g. en partant de 100 g. d'aminobenzylalcool. Recristallise dans l'acide acétique dilué dans son poids d'eau.

L'acide est anhydre (sorte d'éther interne) probablement :



C'est, dans tous les cas, ce qu'indique l'analyse : Calculé pour l'anhydride As 0/0 34,8 pour l'acide 32 : Trouvé 34,40.

Sa nature chimique particulière se traduit par une toxicité beaucoup plus forte que celle de ses isomères ce qui le rapproche des oxydes d'arsine.

Acide phényléthanolarsinique 1-4 (616).

(4) $CH^2OH.CH^2.C^6H^4.AsO^3H^2$ (1)

On prépare l'*acétylphényléthanol* en traitant 122 g. de phényléthanol par 112 g. d'anhydride acétique et 2 cm^3 d'acide sulfurique. Réaction vive. Agiter de temps en temps en refroidissant sous un courant d'eau. Eb_{25} : 125°. Eb_{76} : 224°. Rendement : 144 g.

Nitroacétylphényléthanol. — Acétylphényléthanol, 70 g. à NO^3H (1,5), 200 g. Refroidir à -15°, ne pas laisser remonter plus haut que -12°, du moins pendant l'addition d'acide. Abandonner 1/2 h. à la température ordinaire, etc. Eb_{12} : 183°. Rendement 55 g.

On peut simplifier la préparation de la manière suivante. On dissont le dérivé acétylé (17 g.) dans 12 cm³ d'acide sulfurique. On refroidit le mélange à 0° et on ajoute, en maintenant la température, un mélange sulfonitrique : 16,5 cm³ (proportions égales en centicubes de SO^4H^2 à 66° B^é et NO^3H à 40°). On précipite le dérivé nitré par de l'eau glacée et on le saponifie sans le purifier autrement dans 100 g. d'alcool méthylique (pour 55 g. de dérivé nitré) contenant 2 0/0 de ClH. Chauffer à reflux pendant 3 h. Décolorer au noir et chasser le solvant. Le résidu huileux refroidi à -10°, se prend en masse. Essorer à froid et faire recristalliser dans l'alcool. Rendement = 74 0/0. Aiguilles blanches. F. 50°.

Le dérivé ortho passe à travers le filtre au moment de l'essorage. Il bout à 166-167° sous 5 mm.

Aminophényléthanol. — Réduire le dérivé nitré par Zn et Cl^2Ca comme pour l'alcool nitrobenzylique. F. 108°. Rendement 90 0/0.

34,8 g. d'alcool aminophényléthylique sont mis en suspension dans un mélange de 111 cm³ de ClH (7,6 *n*), 69 cm³ d'eau. Refroidir à 0° par un mélange réfrigérant et ajouter, en agitant : 63 cm³ d'une solution nitrite de sodium 5 *n*. On laisse remonter la température à 10°. D'autre part, dans une grande capsule de 5 litres, on met 120 g. d'arsénite de sodium sec, 360 cm³ d'eau bouillante, agiter et ajouter 15 cm³ d'une solution saturée de sulfate de cuivre, 6 cm³ de lessive de soude. La température de la solution est de 40-50°. On ajoute d'un seul coup, en agitant très vivement, la solution du diazoïque préparée plus haut. Le mélange mousse abondamment. On continue à agiter et on porte le mélange au bain-marie où on le maintient pendant quelques minutes. La réaction doit être alcaline au Congo et neutre au tournesol. S'il ne se produit pas une mousse abondante, c'est que la réaction est déjà alcaline ; on ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique fumant. On abandonne le mélange jusqu'à ce qu'il ne crépite plus (1/2 h. environ). Filtrer ; neutraliser exactement au rouge Congo. Essorer l'acide arsénieux qui se précipite. Evaporer la solution et reprendre le résidu par une solution de carbonate de sodium qui dissout à peine à froid l'acide arsénieux. Filtrer ; neutraliser au rouge Congo par ClH. En frottant la paroi du vase il se sépare des cristaux qu'on fait recristalliser dans l'eau. L'acide cristallise en volumineux cristaux avec 2 mol. d'eau.

Propriétés : très soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'eau froide.

Sel de sodium. — On ajoute à une quantité déterminée de l'acide un peu moins de la quantité calculée d'une solution de carbonate de sodium 2 *n*. On agite pour dissoudre et on ajoute, goutte à goutte, la solution de carbonate jusqu'à neutralité exacte au tournesol. L'addition de 2 vol. d'alcool absolu à la solution du sol arsenical précipite ce dernier sous la forme d'une poudre cristalline contenant 3 mol. d'eau.

La solution aqueuse à 10 0/0 du sel neutre de sodium donne à chaud un précipité cristallin avec les solutions à 20 0/0 de chlorure de calcium et de baryum. Il n'y a aucun précipité avec le chlorure de strontium ni avec SO^4Mg. Une solution de BrH à l'ébullition ne donne ni trouble ni précipité.

Acide phényléthanol-o-arsinique (627).

On prépare cet acide en partant de l'alcool *o*-aminophényléthylique obtenu lui-même en réduisant l'alcool ortho-nitré, résidu de la préparation du dérivé para (7). Après avoir fait l'acide arsenical par la méthode de Bart, comme dans le cas du dérivé para, on évapore la solution filtrée rendue acide au rouge Congo, et on reprend le résidu par de l'alcool absolu. La solution est neutralisée par une solution d'éthylate de sodium qui précipite le sel de sodium de l'acide. Reprendre par un peu d'eau et ajouter de l'alcool et de l'éther. Cristaux blancs prismatiques, très solubles dans l'eau et l'alcool contenant 2 mol. d'eau de cristallisation.

As 0/0 trouvé 23,94, calculé pour $2H^2O$: 24,1. La solution de ce sel ne précipite à chaud, ni avec SO^4Mg, ni avec Cl^2Ca (différence avec le dérivé para). Dans certaines conditions il cristallise avec 4 mol. d'H^2O.

L'acide a pu être obtenu sous la forme cristalline (rosette de petits rhomboèdres) en ajoutant avec précaution de l'éther à sa solution alcoolique chaude.

Acide 2-amino-4-hydroxyméthylphénylarsinique (668).

$$C^6H^3\underset{1}{(AsO^3H^2)}\underset{2}{(NH^2)}\underset{4}{(CH^2OH)}$$

On part du *dérivé diacétylé de l'alcool* p-*aminobenzylique* qu'on prépare en chauffant à reflux pendant 1 heure : 23 g. de dérivé aminé, 51 g. d'anhydride acétique, 10,2 g. d'acétate de sodium. Paillettes brillantes. F. 102°.

Acétate de l'alcool 3-nitro-4-acétylaminobenzylique. — Le dérivé diacétylé est nitré entre 10-15° dans de l'acide nitrique fumant. On laisse monter la température à 20° et on précipite immédiatement sur de la glace. Pour 22 g. de diacétylé, on emploi 55 cm^3 d'acide nitrique. Recristalliser dans l'alcool à 30 0/0 F. 82-83°. Rendement = 21 g.

On peut encore opérer de la manière suivante :

Dans 105 g. d'acide nitrique fumant (d = 1,498) on projette, par petites portions, 30 g. de diacétylé finement pulvérisé et très sec. Agiter constamment en maintenant la température entre 0 et 5°. Laisser la température remonter à 10-15°. Continuer à agiter pour dissoudre les dernières parcelles du produit. Verser sur de la glace pilée. Le nitré se dépose d'abord sous la forme d'une huile, et la température du mélange baisse à -10°. Abandonner une heure. La température remonte peu à peu et le nitré, au début assez liquide, devient finalement tout à fait solide. Essorer ; laver soigneusement et faire recristalliser immédiatement le produit encore humide dans une faible quantité d'alcool. Petits cristaux jaunes, très solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid ; très solubles dans l'acétone ; peu solubles dans l'eau.

Sous l'influence des acides, lentement à froid et très vite à chaud,

(7) Nous en devons une certaine quantité à M. Sabetay qui a bien voulu le préparer pour nous.

le dérivé nitré se condense en un produit rouge tout à fait insoluble dans les solvants usuels.

Alcool 3-nitro-4-aminobenzylique. — La désacétylation du dérivé nitré est assez difficile : on y arrive néanmoins de la manière suivante : dissoudre 20 g. de dérivé nitré dans 40 cm³ d'alcool à 90°. Porter à l'ébullition et verser la solution alcoolique chaude dans un mélange presque bouillant de 35 g. de lessive de soude et de 35 g. d'eau en opérant dans une capsule de porcelaine. Le mélange dégage de la chaleur et une partie de l'alcool s'échappe. Par refroidissement le dérivé désacétylé se sépare cristallisé. Essorer et laver avec très peu d'eau. Rendement 90-95 0/0. F. 102°. Cristaux rouges, solubles dans l'alcool à chaud et dans l'eau chaude, peu solubles à froid. Traité par les acides, ce dérivé nitré se condense presque immédiatement pour donner un polymère (8). Ce polymère s'obtient également par l'action du formol sur l'o-nitroaniline. Il est rouge brun, insoluble dans les acides, légèrement soluble dans la pyridine, l'aniline et le nitrobenzène à chaud. F. 265-270°.

Acide 2-nitro-4-hydroxyméthylphénylarsinique. — Pour préparer l'acide arsenical correspondant à l'alcool aminonitrobenzylique décrit ci-dessus, on délaye 13 g. de cet alcool nitré dans 33,7 cm³ de ClH(7,6*n*); et 22,2 cm³ d'eau. Refroidir et diazoter à 0°, en agitant constamment, par 20,3 cm³ NO^2Na,5*n*. D'autre part, dissoudre 38,6 g. d'arsénite de sodium dans 115 cm³ d'eau bouillante. Ajouter à la solution 4,8 cm³ d'une solution saturée de sulfate de cuivre, puis 1,9 cm³ de lessive de soude à 30 0/0. La solution arsénieuse étant portée à 60° et le diazo à 8°, verser brusquement le diazo sur l'arsénite en agitant fortement. Une mousse abondante se produit. La réaction est alors acide au tournesol et neutre au Congo. Filtrer à chaud. Laver le précipité avec un peu de solution de carbonate de sodium ; ajouter de l'acide chlorhydrique au filtrat froid jusqu'à légère acidité au rouge Congo. Une poudre jaune, lourde et bien cristallisée se précipite. On peut obtenir encore une nouvelle quantité de produit en traitant les eaux-mères. Les rendements atteignent 75 0/0. Poudre cristalline, jaune d'or, peu soluble dans l'eau froide ; un peu soluble dans l'eau chaude ; insoluble dans la plupart des solvants organiques. As 0/0 26,96. Calculé : 27,07.

Pour réduire l'acide nitré, on en dissout 7,4 g. dans 25 cm³ d'eau en présence de 4,6 cm³ de soude à 30 0/0. On verse la solution, goutte à goutte en agitant, dans une solution bouillante de 53 g. de sulfate ferreux dans 80 g. d'eau, puis on introduit dans la solution 63 cm³ de soude à 30 0/0. On laisse reposer 1/2 h ; on essore et on filtre encore chaud. On lave l'oxyde de fer trois fois avec de l'eau bouillante contenant 3 0/0 de soude. On neutralise au rouge Congo par SO^4H^2. On filtre. On concentre au tiers et on refroidit par un mélange réfrigérant. On essore le sulfate de sodium qui s'est précipité, et on concentre dans le vide. On reprend par l'alcool absolu. On concentre l'alcool jusqu'à faible volume et on refroidit la solution et on y ajoute un peu d'éther.

L'acide 2-amino-4-hydroxyméthylphénylarsinique se sépare cris-

(8) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 33, p. 254.

tallisé. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool (As 30,36 0/0).

On prépare le *sel de sodium* en dissolvant l'acide en présence de carbonate de sodium jusqu'à neutralité au tournesol et en précipitant par l'alcool absolu. On obtient ainsi des aiguilles blanches. La solution de ce sel ne précipite pas par SO^4Mg et par Cl^2Ca.

Le dérivé acétylé (N° 675) de cet acide se prépare en mélangeant 1 partie de l'acide avec 2 fois la quantité théorique d'anhydride acétique. La réaction s'amorce au bain-marie et la masse entière devient visqueuse et s'échauffe fortement. Par refroidissement la cristallisation se produit. On fait recristalliser le dérivé acétylé dans l'ean. Aiguilles blanches (As 25,85 0/0. Calculé 25,95).

Le *sel de sodium* s'obtient, comme dans le cas précédent, en petits prismes blancs contenant 5 mol. d'eau. La solution de ce sel précipite par SO^4Mg à chaud (différence avec le sel précédent).

Acide 2-hydroxy-4-hydroxyméthylphénylarsinique (722).

$$C^6H^3\underset{2}{(OH)}\underset{4}{(CH^2OH)}\underset{1}{AsO^3H^2}$$

On dissout 40 g. du dérivé aminé dans 242 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0 et on diazote vers 0° avec 36 cm³ de NO^2Na 5 *n*. Le diazo se sépare cristallisé. On laisse reposer 1/2 h., puis on chauffe au bain-marie. Le diazo se détruit vers 30-40° avec dégagement de mousse, et la liqueur devient rouge orangé. On concentre dans le vide; on reprend le résidu par de l'alcool absolu. La solution évaporée abandonne un produit légèrement rose très soluble dans l'eau et l'alcool et que, pour cette raison, on n'a pas réussi à purifier. Par contre le sel monosodique de cet acide est peu soluble.

Pour préparer le *sel de sodium* on dissout l'acide à chaud dans une solution de carbonate de sodium à 25 0/0 jusqu'à neutralité au tournesol. Par refroidissement le sel monosodique précipite. On purifie le sel en le redissolvant dans un peu d'eau tiède et en le précipitant de la solution par de l'alcool; il contient 4 mol. d'eau. En solution aqueuse, même concentrée, le sel de sodium ne précipite pas par la solution de Cl^2Ca ni par SO^4Mg.

Acide 4-amino-3-hydroxyméthylphénylarsinique (683).

L'alcool *m*-aminobenzylique est acétylé par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. On opère comme dans le cas de l'alcool *p*-aminobenzylique.

Le dérivé diacétylé fond à 83°. Les rendements sont de 66 g. de diacétylé pour 61 g. d'amino alcool.

Acétate de l'alcool 3-acétylamino-6-nitrobenzylique. — Le dérivé diacétylé précédent est nitré par trois fois son poids d'acide nitrique fumant, entre 0 et -5°. L'acide doit être aussi pur que possible et contenir très peu de vapeurs nitreuses. Quand la nitration est faite, ou laisse monter la température vers 10°. On verse sur de la glace et et ou fait recristalliser le dérivé nitré dans l'alcool mélangé de son poids d'eau, puis dans le benzène. Aiguilles jaune très pâle. F. 111°. Pour 80 g. de diacétylé, on obtient environ 80 g. de dérivé nitré.

La désacétylation du dérivé diacétylé se fait comme le dérivé

p-aminé, en chauffant à reflux pendant une heure 20 g. de nitrodiacétylé avec 150 cm³ de ClH 8*n*. On neutralise avec de l'ammoniaque et on fait recristalliser le produit qui se sépare dans l'alcool à 30°. On le purifie complètement en le dissolvant dans ClH à 10 0/0, décolorant au noir et neutralisant la solution par NH^3. Le précipité est recristallisé 2 fois dans l'alcool à 30 0/0. F. 143°.

La transformation de l'aminonitré en acide arsenical, par la méthode de Bart, se fait comme dans le cas précédent, mais le dérivé aminé étant très peu soluble dans ClH, il faut le pulvériser finement et il ne se dissout que lorsque tout le nitrite de sodium est ajouté. Pour 13 g. de dérivé aminé on obtient environ 9 g. d'acide arsenical, qu'on purifie en le faisant recristalliser dans l'eau.

Pour préparer le dérivé aminé correspondant, on traite le dérivé nitré par le sulfate ferreux en présence de lessive de soude. Comme d'habitude, dans ce genre de réduction, on perd une partie de l'acide aminé qui reste fixé très fortement sur l'oxyde de fer. Les rendements sont d'environ 50 0/0. Cet acide est très altérable. Quand on le chauffe avec une solution étendue de ClH il se condense en une masse huileuse et il est pour ainsi dire impossible de le purifier autrement qu'en le précipitant à froid par un acide de sa solution sodique en présence de rouge Congo.

Sel de sodium. — Est obtenu en précipitant, par de l'alcool et de l'éther, une solution sodique concentrée neutre au tournesol. Longues aiguilles (feutrées) contenant 2,5 mol. d'eau de cristallisation. La solution de ce sel ne précipite à chaud ni par le sulfate de magnésium, ni par le chlorure de baryum. Diazotée, elle donne une coloration rouge pourpre avec l'acide H, jaune avec l'Orsanine, rouge avec l'oxyquinoléine, rouge avec le naphtol-α.

Le *dérivé acétylé* est très soluble dans l'eau chaude ; son sel de sodium précipite à chaud avec le chlorure de calcium, et avec le sulfate de magnésium. Sel desséché (As 0/0 24,2 ; calculé 24,1).

Acide 2-hydroxyméthyl-4-amino-1-phénylarsinique.

On prépare d'abord le *dérivé diacétylé de l'alcool o-amino benzylique* en chauffant 71 g. de cet alcool avec 142 g. d'anhydride acétique et 28 g. d'acétate de sodium. On fait recristalliser le dérivé acétylé dans l'eau. F. 95°. Rendement =80 g.

Ether acétique de l'alcool 2-acétylamino-5-nitrobenzylique.

Dissoudre 10 g. de diacétylé dans 9,6 d'acide sulfurique et nitrer à 0° avec 8 cm³ de mélange sulfonitrique. Recristalliser dans l'alcool à 15 0/0. F. 128-129°.

Alcool 2-amino-5-nitrobenzylique. — La désacétylation du corps précédent ne se fait pas par ClH, comme dans le cas habituel, car cet acide provoque la condensation du dérivé nitré. Il faut opérer en présence d'alcali et en solution alcoolique. On dissout 10 g. de dérivé nitré (F. 123°) dans 20 cm³ d'alcool à 90° bouillant. On ajoute 5 cm³ de soude à 15 0/0, portée à 90°. Le mélange s'échauffe et une partie de l'alcool s'échappe. Par refroidissement le dérivé nitré cristallise. Il fond à 141°, après recristallisation dans l'alcool.

L'acide arsenical nitré correspondant s'obtient par la méthode de Bart. Les rendements sont excellents à cause du peu de solubilité du dérivé arsenical qui est dû au fait qu'il se produit une condensation entre la fonction arsenicale et la fonction alcoolique et qu'on obtient un anhydride d'acide analogue à une lactone et peu soluble. C'est du reste ce qu'indique l'analyse. En partant de 7 g. de dérivé aminé on obtient 9 g. de dérivé arsenical nitré. As 0/0 : 29,3 ; Calculé : 28,98.

La réduction de la fonction nitrée se fait par la méthode habituelle (sulfate de fer et lessive de soude). Quand on a éliminé l'acide arsénique, l'anhydride arsenical se précipite aussitôt que la solution est suffisamment acide. Il est presque insoluble dans l'eau. Il cristallise en rosettes de petits prismes. Les rendements sont presque quantitatifs. As 0/0 32,1 ; Calculé pour anhydride 32,7. L'analyse montre qu'on a affaire à un dérivé anhydre par suite du départ d'eau entre la fonction arsenicale et la fonction alcool. Les propriétés acides ont presque disparu et pour dissoudre le corps dans le carbonate de sodium il faut chauffer en présence d'un excès de carbonate. Si on neutralise exactement la solution alcaline par l'acide acétique, c'est l'acide qui précipite au moment de la neutralisation ; aussi pour faire des essais sur l'animal, n'essaye-t-on pas d'isoler le sel de sodium, mais on dissout à chaud l'acide dans la quantité calculée de carbonate de sodium pour faire le sel disodique.

La nitration du dérivé diacétylé de l'alcool o-aminobenzylique et de l'alcool *m*-aminobenzylique peut fournir plusieurs dérivés nitrés mais, en fait, la nitration se fait toujours en para relativement à la fonction aminée. La réduction du dérivé nitré, dans les deux cas, doit donner le même dérivé diaminé, c'est-à-dire l'alcool 1,5 diaminobenzylique. On réduit donc le dérivé nitré par le zinc et le chlorure de calcium, exactement comme pour les dérivés nitrobenzyliques, et on obtient le diaminé, presque blanc, très bien cristallisé. F. 114° ; dont le dérivé acétylé fond à 185°.

La réduction des nitro-méta et ortho-aminos donne exactement le même corps. F. 114°.

Pour identifier d'une façon plus précise l'alcool 2-amino-5-nitrobenzylique, on remplace la fonction aminée par une fonction phénolique. Le phénol nitré est en effet décrit dans la littérature ; il fond à 128°. On dissout 5 g. de dérivé aminé dans 50 cm^3 d'acide sulfurique à 10 0/0 et on diazote par 7,5 cm^3 de solution de nitrite de soude normale. Température = 0°. On laisse monter la température à 10°, et on verse dans une solution de 17,5 cm^3 d'acide sulfurique à 10 0/0, 10 g. d'eau, et 2,5 cm^3 de sulfate de cuivre. On porte au bain-marie et on chauffe jusqu'à cessation de dégagement d'azote. Filtrer. Le phénol précipite. On le fait recristalliser dans l'eau puis dans le benzène. F. 129°.

Acide 2-aminophényl-4-éthanol-arsinique (626).

Nous sommes d'abord partis du dérivé monoacétylé de l'alcool *p*-aminophényléthylique. Pour cela on prend 6,85 g. d'aminoalcool ; on y ajoute 2 fois son poids d'eau, puis 7,65 g. d'anhydride acétique. On agite le mélange et on y ajoute 75 cm^3 de soude *n*. On laisse

refroidir. On essore. On fait recristalliser dans le chloroforme ou l'alcool à 15°. F. 108°

La nitration du dérivé monoacétylé fournit le dérivé nitré en ortho par rapport à la fonction aminée. On dissout d'abord 2 g. de dérivé diacétylé dans 4 cm^3 d'acide nitrique fumant, sans refroidir, et on ajoute rapidement 4 cm^3 de mélange sulfonitrique. On verse immédiatement sur de la glace. On obtient des cristaux jaunes qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu. F. 90°. Cette nitration étant très délicate, il est préférable de nitrer le dérivé diacétylé.

Le *p*-aminophényléthanol est acétylé par un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu (5-10-2). On chauffe à reflux pendant 1 heure. On reprend par un peu d'eau ; on essore et on fait recristalliser dans l'alcool à 30°. Rendement 5,50 g. F. 93°. On nitre le dérivé diacétylé (10 g.), par 25 cm^3 d'acide nitrique fumant, sans refroidir. La température monte rapidement ; quand elle atteint 30°, on précipite sur de la glace. Le produit est essoré et recristallisé dans l'alcool à 30°. Aiguilles jaunes. F. 80-82°. Rendement 8 g.

Alcool 3-nitro-4-aminophényléthylique. — On chauffe à reflux pendant 1 heure le dérivé nitrodiacétylé précédent (2 g.) avec 15 cm^3 de ClH 8*n*. On neutralise par l'ammoniaque. Une huile se précipite qu'on extrait à l'éther. L'éther évaporé abandonne une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Rendement 88 0/0.

Pour identifier le corps précédent, on réduit le dérivé nitré par du chlorure d'étain et sans isoler le dérivé diaminé obtenu on traite la solution chlorhydrique débarrassée d'étain par de l'acide sélénieux. Il fournit immédiatement un abondant précipité de piasélénol, ce qui prouve que la fonction nitrée est placée à côté de la fonction aminée.

L'acide arsenical est obtenu par la méthode de Bart. On dissout 14,5 g. de nitroaminé dans 34,5 cm^3 de ClH 7,6*n*. On diazote par une solution de 19,6 g. de nitrite de sodium dans 21,4 g. d'eau et on ajoute au diazo une solution bouillante de 37,32 g. d'arsénite de sodium, 111,9 g. d'eau, 3,64 cm^3 d'une solution de sulfate de cuivre saturée. On obtient 10 g. d'acide arsenical. Longues aiguilles soyeuses presque incolores, assez solubles dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide. As 0/0 : 26 ; calculé 25,9.

La réduction de l'acide nitré se fait par le sulfate de fer et la soude, comme dans le cas précédent. Quand la réduction est faite, on filtre, on neutralise au tournesol et on concentre dans le vide. On refroidit la solution concentrée dans un mélange réfrigérant. On essore le sulfate de sodium qui s'est précipité. On neutralise au rouge Congo et on frotte les parois du récipient. L'acide aminé cristallise et on le purifie en le redissolvant dans ClH, en neutralisant la solution en présence de rouge Congo.

Contrairement à ce qui se passe avec le dérivé correspondant de l'alcool benzylique, cet acide est normal. As 0/0 : 28,6; calculé : 28,7.

Le *sel de sodium* cristallise d'un mélange d'eau, d'alcool et d'éther, en longues aiguilles blanches prismatiques contenant 2 mol. d'eau. La solution aqueuse précipite par Cl^2Ca et non par le sulfate de magnésium. Séché sur l'acide sulfurique, il perd une partie de son eau de cristallisation et en conserve.

Laboratoire de Chimie thérapeutique (Institut Pasteur).

Alphonse MAILHE

1872-1932

par M. Fernand CAUJOLLE

La mort d'Alphonse Mailhe a privé l'Université de Paris d'un de ses Maîtres les plus éminents et la Société chimique de France d'un de ses membres les plus actifs. A. Mailhe laisse une œuvre dont l'unité et la richesse sont dignes de la tradition des meilleurs chimistes.

I

Un petit village des marches de la Gascogne, Trie-sur-Baïse, vit naître A. Mailhe le 17 novembre 1872; l'humble famille d'artisans qui fut la sienne eut l'intuition de ses aptitudes, elle lui permit de fréquenter le collège de Bagnères-de-Bigorre, puis le lycée de Tarbes. Reçu bachelier à Toulouse le 25 juillet 1890, Mailhe devait se heurter tout de suite aux difficultés matérielles de la vie : avec courage, il va lutter et vaincre. On ne peut s'empêcher d'évoquer ici le souvenir de Charles Moureu; comme cet illustre savant qui était presque son compatriote et pour lequel il professait la plus affectueuse admiration, Mailhe doit puiser en son idéal toutes les forces dont va dépendre son avenir. Il sollicite un poste d'aspirant répétiteur de collège, il est nommé à Blidah : l'exil, sa première épreuve, déprime sa santé. Il quitte Blidah en 1892, est nommé maître répétiteur au lycée d'Oran en 1893, puis au lycée de Toulouse en 1895. La cité Palladienne reçoit en lui un élève qui lui fera honneur et un fils adoptif qui saura la comprendre et l'aimer.

A. Mailhe valide son stage en pharmacie à Toulouse en 1895, il est reçu pharmacien de 1re classe le 19 novembre 1898.

Simultanément élève de la Faculté des Sciences, il prépare sa licence et obtient les certificats de Chimie générale en juillet 1897, de Physique générale en novembre 1897 et de Chimie appliquée en juillet 1898. Le 14 novembre 1901, il est nommé préparateur de chimie à la Faculté des Sciences, puis Chef de travaux de chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie le 2 décembre 1901.

Mailhe, alors âgé de 29 ans, prépare sa thèse de doctorat ès sciences physiques qu'il soutient en juillet 1902. Sa carrière universitaire se déroula harmonieusement : chargé d'un cours complémentaire à partir du 1er novembre 1904, maître de conférences de chimie le 1er mars 1909, professeur-adjoint le 1er février 1910, Mailhe est titularisé à la Faculté des Sciences de Toulouse par le

décret du 20 novembre 1919. Il occupe alors la chaire de Chimie industrielle, chaire d'Université qu'il quittera le 1er novembre 1922 pour occuper, dans les mêmes fonctions, la chaire d'Etat rendue vacante par la retraite de M. le Professeur Fabre. Bientôt son orientation le désigne à une autre destinée ; Mailhe occupe le 28 juillet 1926 la chaire d'études des Combustibles que la ville de Paris vient de créer à son intention à la Sorbonne. Le 4 mai 1927, la Faculté des Sciences de Toulouse le propose pour le titre de professeur honoraire, témoignant ainsi d'indissolubles liens d'estime et d'amitié.

L'enseignement magistral de Mailhe était extrêmement brillant. Il s'inspirait aux sources d'une érudition sans limite que ravivait sans cesse une mémoire exceptionnelle. Sa documentation précise et puissante en imposait ainsi de prime abord à tous les auditoires.

Officier d'Académie du 14 juillet 1902, officier de l'Instruction publique du 14 juillet 1908, chevalier du Mérite agricole du 16 mars 1908, officier du Mérite agricole du 10 mars 1925, Mailhe avait été fait Chevalier de la Légion d'Honneur, au titre de l'Instruction publique (promotion Pasteur) le 30 octobre 1923.

L'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse lui décerna, en 1906, le prix Ozenne. Puis l'Institut consacra sa personnalité scientifique par les prix Cahours (1907) et Jecker (1913).

II

Travaux originaux.

Les premières recherches de Mailhe ont porté sur la Chimie minérale et furent consacrées aux sels basiques mixtes. Elles ne présentent plus aujourd'hui, dans l'ensemble de son œuvre qu'un intérêt épisodique. Mailhe fut, en effet, essentiellement organicien ; sans doute l'influence de son illustre Maître, M. le Doyen Paul Sabatier, a été décisive dans cette orientation. La découverte des phénomènes catalytiques ouvrait un champ de recherches trop vaste pour que le jeune chimiste qu'était alors Mailhe ne fut pas sollicité d'en bénéficier. Ainsi s'engage la première phase des travaux de Mailhe sur la catalyse en chimie organique en collaboration avec M. le Doyen Paul Sabatier; elle se situe de 1905 à 1914. Ce sera la période la plus féconde sa vie. Elle lui permet de réaliser de nombreuses hydrogénations sur le nickel : hydrogénation des phénols en cyclohexanols, des cétones en alcools II ou carbures, des quinones en phénols, des carbimides et des carbylamines en amines, ouverture du noyau pyridique, etc..., déshydrogénation du noyau cyclohexanique en noyau benzénique, déshydrogénation des cyclohexanols en phénols et des amines en nitriles. De plus, durant cette même période, l'on voit se développer de belles recherches sur la déshydratation au contact des oxydes métalliques; déshydratations des alcools en carbures éthyléniques et

éthers-oxydes, passage des alcools aux amines, alcoylation des amines, passage des alcools aux thiols aliphatiques ou aryliques, déshydratation des mélanges d'alcools ou de phénols et passage aux oxydes mixtes, déshydratation des anhydrides et des éthers d'acides dibasiques. Au même moment sont découverts le passage des thiols aux sulfures neutres sur SCd et la genèse des cétones sur CO^3Ca. Cette brillante collaboration n'est d'ailleurs pas exclusive, puisque à cette époque Mailhe étudia seul l'hydrogénation des oximes et des amines et qu'avec M. Murat ou M. Amouroux il aborda diverses questions connexes.

La seconde phase des travaux de Mailhe sur la catalyse en chimie organique se situe de 1915 à 1923. Elle est marquée par la collaboration avec M. de Godon, et aboutit à de beaux travaux sur l'hydrogénation aux dépens de HCOOH et surtout sur la déshydratation au contact des oximes divisées : oximes; mélanges d'aldéhydes, de chlorures d'acides ou d'éthers-sels avec NH^3; mélanges d'alcools et d'acides permettent de passer aux nitriles et aux éthers-sels. Déjà apparaît le souci des applications industrielles avec diverses recherches sur l'alcoylation de l'aniline et la synthèse catalytique de l'oxyde d'éthyle. Cette tendance se précise à partir de 1923 avec les travaux publiés par Mailhe seul, sur la décomposition des acides gras, des cétones, des huiles et essences végétales, sur la fabrication des pétroles de synthèse. En même temps Mailhe modifie ses techniques, il passe insensiblement des catalyses véritables aux pyrogénations en présence de métaux : il cesse de ciseler les fonctions chimiques, il martèle les molécules, l'usine l'a enlevé au laboratoire, et l'usine lui vaut une nouvelle moisson de succès.

Après sa nomination à Paris, Mailhe s'entoura de nouveaux collaborateurs : MM. Marty, Rigaudie, Sabrou, Gaudry, etc. Son œuvre consacrée aux carburants liquides et à l'industrie gazière, ne s'apparente plus que de loin à la science pure, mais demeure dans le domaine des pyrogénations catalytiques. Ces travaux de technique industrielle marquent la troisième étape de la carrière de Mailhe.

Sels basiques mixtes.

La thèse de doctorat ès sciences physiques de A. Mailhe lui fut inspirée par M. le professeur Sabatier. L'illustre chimiste étudiait depuis 1890 les déplacements réciproques des bases insolubles et venait de fixer le déterminisme de ces phénomènes.

Il aiguilla son élève vers la préparation de sels basiques mixtes nouveaux par action d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques sur des solutions aqueuses de sels minéraux de métaux lourds. (1899 à 1902).

Quarante sels mixtes nouveaux sont obtenus, presque tous à l'état cristallisé ; une dizaine déjà connus à l'état amorphe sont préparés à l'état cristallisé. Ces sels se classent d'après leurs relations d'isomorphisme en groupes distincts. Les nitrates donnent les trois groupes isomorphes A, B, C :

(A)	$(NO^3)^2Cu.3CuO.3H^2O$	(B)	$(NO^3)^2Hg.MnO.4H^2O$
	— Zn — —		— Co —
	— Co — —		— Ni —
	— Ni — —	(C)	$(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O$
	— Mn — —		— Pb Ph —

Les sulfates formes les trois groupes isomorphes D, E, F :

(D)	(E)	(F)
$2SO^4Cu.3ZnO.12H^2O$	$SO^4Co.2CuO.6H^2O$	$SO^4Ni.2CuO.6H^2O$
$2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$	$2SO^4Co.3CuO.12H^2O$	$2SO^4Ni.3CuO.12H^2O$

Enfin le groupe G est constitué par des bromures isomorphes cristallisant en lamelles hexagonales constituants " d'élégantes étoiles à six branches ".

(G)

Br^2Zn $3CuO.4H^2O$
$Br^2Ni.3CuO.4N^2O$
$Br^2Co.3CuO.4H^2O$

De tels groupements sont conformes à la loi de Mitscherlich et révèlent de précieuses analogies chimiques; mais ils ne constituent pas le seul intérêt du travail de Mailhe.

Ces belles recherches, en effet, apportèrent un argument décisif à la théorie des hydroxydes mixtes formulés par M. Sabatier à la suite de sa découverte de l'hydrate tétracuivrique et des sels basiques argento-cupriques; une nouvelle conception des sels basiques mixtes était née, par laquelle ces sels rentraient dans le cadre normal de la fonction sel: ils devenaient les sels normaux d'anhydrides externes dérivant d'hydroxydes métalliques identiques ou différents. En rattachant à des oxydes di- ou trimétalliques les sels basiques mixtes di- et trimétalliques, Mailhe avait la hardiesse de corriger un mode de notation cependant sanctionné par les classiques : des sels basiques, il faisait des sels neutres dérivant d'oxydes condensés: formule assurément nouvelle et dont le mérite est de souligner l'individualité chimique de combinaisons définies, jusque là considérées comme d'accidentelles associations d'addition.

Recherches sur la catalyse en chimie organique.

Première Partie.

Catalyses sur les métaux divisés.

La catalyse sur les métaux divisés permet en chimie organique d'aborder les réactions les plus diverses et de réaliser, souvent de façon renversable, les transformations fonctionnelles les plus

importantes. *A*. Ainsi le nickel et le cobalt ont permis à Mailhe et à ses collaborateurs de réaliser, et souvent avec d'excellents rendements : 1° des hydrogénations pures portant sur des liaisons éthyléniques, sur des liaisons oxygène-carbone (cétones, quinones), sur des liaisons azote-carbone du type divalent (imines) ou tétravalent (carbylamines), sur des liaisons azote-azote (azines) : 2° des hydrogénations avec séparation d'une ou plusieurs molécules d'hydracides ; 3° des hydrogénations avec élimination d'une molécule d'eau ; 4° des hydrogénations avec réactions secondaires de dédoublement ou de condensation. *B*. Sur les mêmes métaux ou sur le cuivre léger. Mailhe et ses collaborateurs ont réalisé : 1° des déshydrogénations ; 2° des oxydations ; 3° des décompositions, avec destruction moléculaire profonde ou simplement élimination de CO^2 on de CO.

A. 1° Le nickel réduit fut utilisé pour la première fois en 1897 par MM. Sabatier et Senderens comme catalyseur d'hydrogénation de l'éthylène ; depuis ce travail princeps, le nickel réduit a permis de réaliser la saturation des liaisons éthyléniques et acétyléniques d'un très grand nombre de dérivés. MM. Sabatier et Mailhe ont aussi hydrogéné — en série grasse, la phorone, les acides oléique et élaïdique ; — en série aromatique, les phénols et les polyphénols obtenant les alcools ou polyalcools cyclohexaniques correspondants ; — en série hétéro-cyclique, ils ont réalisé l'ouverture du noyau pyridique, la pyridine se transformant par hydrogénation catalytique en amylamine.

Les cétones ont conduit à des résultats intéressants : la butanedione, l'acétylacétone et la méthylacétylacétone ; l'acide lévulique ; la quinone, la *p*-xyloquinone et la thymoquinone ont régulièrement subi l'hydrogénation à des températures variant de 180 à 250° avec production de l'alcool, de la lactone ou du diphénol prévus par la théorie.

L'hydrogénation des bases de Schiff fut réalisée par Mailhe en phase liquide et en phase vapeur ; le premier mode l'a conduit à l'amine II correspondante, tandis que le second mode aboutit au dédoublement de la base en amine I et carbure I :

$$R.CH = NR' \longrightarrow \begin{cases} RCH^2.NH.R' \\ R'NH^2 + R.CH^3 \end{cases}$$

L'hydrogénation des carbylamines a pu être effectuée concurremment sur le nickel et sur le cuivre avec formation de l'amine II correspondante :

$$R.N = C: \quad \longrightarrow \quad R.NH.CH^3$$

Les aldazines grasses et aromatiques, les phénylhydrazones grasses et aromatiques, les cétazines et les hydrazones cyclohexaniques ont été scindées par l'hydrogénation, et, sur le nickel à 180°, Mailhe a observé la formation des amines correspondantes ; il a pu ainsi indiquer une méthode pratique de préparation de la cyclohexylamine et de ses dérivés méthylés au noyau, méthode intéres-

sante en raison des difficultés que rencontre l'hydrogénation des toluidines et des oximes dérivées des méthylcyclohexanones.

2° En collaboration avec M. Sabatier, Mailbe a établi qu'au-dessus de 270°, l'hydrogène en présence de nickel divisé réduit les dérivés halogénés aromatiques.

Cette réduction assez délicate à obtenir à partir des dérivés halogénés des carbures aromatiques se réalise un peu mieux à partir des dérivés halogénés des carbures aromatiques méthylés ou polyméthylés ; elle devient plus facile si le noyau porte un oxydryie phénolique et se réalise très aisément lorsque le noyau possède une ou plusieurs fonctions amines. Ainsi apparait, dans ce cas particulier, une relation entre l'aptitude hydrogénante d'uu métal et la structure de la portion de la molécule qui n'est précisément pas atteinte dans la réaction catalytique ; que d'aperçus nouveaux ne révèlent pas sur la structure des molécules organiques ces observations si remarquables.

M. Sabatier et Mailhe ont également réalisé la réduction des éthers éthyliques des acides acétiques halogénés sur le nickel à 300°.

3° La réduction des aldoximes et des cétoximes grasses s'effectue sur le nickel à 180° avec élimination d'eau et formation de l'amine II correspondante; Mailhe créa ainsi une méthode pratique de préparation des amines II des alcools I et II, qu'il étendit ensuite avec M. Murat en réalisant l'hydrogénation des oximes dérivées des cétones mixtes arylaliphatiques et des cétones aryliques, puis avec M. Sabatier, en réalisant l'hydrogénation si délicate des oximes dérivées des méthylcyclohexanones, de la cyclopentanone et de la β-méthylcyclopentanone.

Dans le même domaine des fonctions azotées, Mailhe a obtenu l'hydrogénation des amides grasses en amines I et II, et en collaboration avec M. Sabatier, toujours par la même méthode, il a indiqué la transformation des carbimides forméniques en méthylamines II :

$$RN{=}CO + 3H^2 \longrightarrow OH^2 + R.N(CH^3)^2$$

A la même époque, en collaboration avec M. Sabatier, Mailhe a fait connaître l'hydrogénation des diones aryliques ou arylaliphatiques en carbures benzénicoforméniques.

4° Tous les types d'hydrogénations que nous avons envisagés jusqu'ici s'effectuent dans des conditions de régularité parfaite, sans entraîner de transformations moléculaires autres que celles que la théorie des fonctions chimiques permettait de prévoir.

En collaboration avec M. Sabatier, Mailhe a abordé l'étude de réactions d'un style complexe avec l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle et de l'isocyanate de phéuyle.

L'acétylacétate d'éthyle au cours de la catalyse ne se transforme en butyrate d'éthyle que partiellement ; la fraction qui échappe à l'hydrogénation normale se subdivise en deux parties ; — l'une se dédouble en alcool isopropylique et formiate d'éthyle qui, à son son tour, se scinde en éthanol et méthane, – l'autre évolue vers l'éthanol et l'acide déhydroacétique $(CH^2CO)^4$. L'isocyanate de phé-

nyle conduit normalement à nn mélange d'oxyde de carbone et d'aniline, avec comme étape intermédiaire la diphénylurée symétrique ; mais, en cours de réaction, l'oxyde de carbone formé s'hydrogène en méthane.

B. 1° On sait qu'un catalyseur métallique peut fonctionner de façons opposées suivant sa température d'utilisation : ainsi le nickel hydrogénant à 180-200° et au-dessous fonctionne au dessus de 300° comme déshydrogénant. Ce phénomène aujourd'hui bien connu, fut mis en évidence pour la première fois par Sabatier et Mailhe, par la déshydrogénation du cyclohexane effectuée sur le nickel à 300° :

$$3C^6H^{12} \rightarrow 2C^6H^6 + 6CH^4$$

Cette réaction est la clef d'une technique qui a permis d'inverser presque toutes les hydrogénations catalytiques obtenues par voie sèche. Mailhe l'a appliquée aux méthyl- et diméthylcyclohexanols (en collaboration avec M. Sabatier et aux amines II et III des alcools primaires (en collaboration avec M. de Godon) obtenant ainsi des nitriles ;

$$[(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2]^2NH \rightarrow (CH^3)^2CH.CH^2.CN + (CH^3)^2CH.CH = CH^2 + 2H^2$$

2° Divers métaux divisés peuvent fonctionner comme catalyseurs d'oxydation. En collaboration avec M. Sabatier, Mailhe, a apporté une intéressante contribution à l'étude des oxydations sur le cuivre divisé : en faisant passer sur ce catalyseur à 300°, un mélange d'oxygène et d'hydrocarbures forméniques, il a obtenu quantitativement H^2O et CO^2.

En collaboration avec M. de Godon, Mailhe a démontré que le cuivre léger en présence d'oxygène pouvait permettre de passer des alcools I aux aldéhydes et même aux cétones.

3° L'étude de la décomposition des hydrocarbures terpéniques sur les métaux divisés fut abordée par Mailhe en collaboration avec M. Sabatier et M. Gaudion. Sur le cuivre léger ou le nickel à 600°, le pinène donne divers carbures aromatiques dont le cymène et le méthyléthylbenzène, des carbures aliphatiques mono- et diéthyléniques, dont l'isoprène ; les carbures aliphatiques saturés n'apparaissent qu'en présence de nickel. Au moyen de cette catalyse de l'essence de térébenthine, Mailhe par la suite, en collaboration avec M. Blanchet a réussi à préparer de grandes quantités de méthyléthylbenzène, avec lequel il effectua la synthèse d'un très grand nombre de dérivés, en particulier d'azoïques :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C^6H^3.N = N.Ar$$

et de cétones du type :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C^6H^3.COR$$

qui le conduisirent, par la méthode de M. Darzens, à des carbures nouveaux du type :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C^6H^3.CH^2R$$

Les métaux divisés catalysent la décomposition pyrogénée des acides gras : tandis que l'acide acétique avait donné à M. Sabatier et à M. Senderens de la propanone sur le cuivre et des produits charbonneux sur le nickel, Mailhe obtient à partir du terme en C^3, également sur le cuivre et le nickel, réduction partielle en aldéhyde et production de divers hydrocarbures à chaîne courte, sans formation de cétone.

La pyrolyse catalytique de l'acide benzoïque à 550° donne des résultats différents suivant la nature du métal choisi : ainsi le cuivre conduit à $CO^2 + C^6H^6$, le nickel provoque une destruction moléculaire profonde faisant apparaître CO^2, H^2, C^6H^6 et C à l'état libre, tandis que le fer donne naissance à de notables proportions de diphényle : $2\,C^6H^5COOH \rightarrow 2\,CO^2 + H^2 + C^6H^5\text{-}C^6H^5$.

Ces recherches effectuées en collaboration avec M. Sabatier démontrent bien la spécificité du rôle des catalyseurs dans les décompositions pyrogénées ; les travaux accomplis par Mailbe sur la pyrolyse catalytique des aldéhydes, des chlorures d'acides et des amides, dont nous allons aborder l'exposé, vont nous révéler par ailleurs, avec quelle régularité un même catalyseur peut agir sur un groupement similaire quelle que soit la fonction dont il soit investi dans la molécule : ainsi le nickel à 400° et au-dessus détache régulièrement CO à partir de R-CO.H, de R-CO.Cl, de $R\text{-}CO.NH^2$, et nous verrons plus loin que les cétones elles-mêmes n'échappent pas à la règle. Ainsi s'affirme la brillante contribution apportée par Mailhe à la connaissance des processus catalytiques.

Le dédoublement des aldéhydes sur le nickel à 400° fut réalisé en collaboration avec M. Sabatier dans le cas le plus simple possible : le méthanal a été scindé en $CO + H^2$. Mailhe a pu démontrer que des aldéhydes complexes comme la vanilline et l'héliotropine obéissent au même processus ; l'aldéhyde cinnamique permet d'obtenir le styrolène avec un assez bon rendement. Dans les mêmes conditions catalytiques, les chlorures d'acides gras en C^3, C^4, C^5 donnent un mélange de ClH et de CO accompagné du carbure éthylénique correspondant ; le chlorure de benzoyle se scinde en $CO + C^6H^5Cl$ avec formation d'une petite quantité de dibenzoyle. Toujours dans les mêmes conditions catalytiques, Mailhe a réalisé la pyrolyse des amides.

La benzamide a donné naissance à l'aniline avec dégagement de CO ; les amides grasses par le même processus conduisent régulièrement aux amines, mais les amines aliphatiques ainsi produites étant instables au contact du nickel à 420°, le nitrile correspondant se forme aussitôt. Ce nitrile est accompagné du carbure éthylénique provenant de l'élimination de NH^3 aux dépens de l'amine :

$$(CH^3)^2CH.CH^2.CO.NH^2 \rightarrow CO + (CH^3)^2CH.CH^2.NH^2 \begin{cases} \nearrow (CH^3)^2C = CH^2 + NH^3 \\ \searrow (CH^3)^2CH.CN + 2H^2 \end{cases}$$

On réalise ainsi le passage de l'amide en C^n au nitrile et au carbure éthylénique de rang C^{n-1}, nous verrons ultérieurement que la déshydratation catalytique des amides conduit au nitrile de même richesse carbonée : on ne peut s'empêcher d'admirer la souplesse des réactions catalytiques.

Les formamides aryliques ont donné lieu à d'intéressantes réactions de condensations ; la phénylformamide se dédouble en effet en CO et $C^6H^5NH^2$, mais l'aniline sitôt formée réagit sur la fraction de phénylformamide non encore catalysée pour donner la diphénylurée symétrique :

$$H.CO.NHC^6H^5 \rightarrow CO + C^6H^5NH^2$$
$$H.CO.NHC^6H^5 + C^6H^5NH^2 \rightarrow CO(NH.C^6H^5)^2 + H^2$$

Mailhe a ainsi créé une élégante synthèse des urées bisubstituées symétriques.

En partant des formamides bisubstituées, la même méthode a conduit Mailhe aux urées tétrasubstituées symétriques :

$$H.CO.N{<}^{C^6H^5}_{CH^3} \rightarrow CO + NH{<}^{C^6H^5}_{CH^3}$$
$$H.CO.N{<}^{C^6H^5}_{CH^3} + NH{<}^{C^6H^5}_{CH^3} \rightarrow H^2 + CO{<}^{N{<}^{C^6H^5}_{CH^3}}_{N{<}^{CH^3}_{C^6H^5}}$$

A partir de la formamide de la métaméthyléthylaniline monoéthylée, Mailhe a pu de même préparer l'urée tétrasubstituée correspondante :

$$CO{<}^{N{<}^{C^2H^5}_{C^6H^3{<}^{CH^3}_{C^2H^5}}}_{N{<}^{C^6H^3{<}^{CH^3}_{C^2H^5}}_{C^2H^5}}$$

Dans ce domaine des pyrogénations en présence des métaux divisés l'œuvre de Mailhe fut aussi nombreuse que variée : il serait difficile de citer la totalité de ses travaux. Bornons-nous à rappeler en dernier exemple la pyrogénation des bases de Schiff où l'on voit apparaître le carbure aromatique et le nitrile aliphatique comme produits ultimes de la catalyse. En effet, sur le nickel à 420° la molécule se scinde au niveau de la double liaison, la portion non azotée donne un carbure dont la destruction partielle permet l'hydrogénation de la portion azotée : l'amine qui en résulte passe ensuite en partie à l'état de nitrile. Cette pyrogénation complexe peut se schématiser de la manière suivante :

$$C^6H^5{-}CH{=}N{-}C^2H^5 \rightarrow C^6H^5{-}CH{=} \rightarrow \text{carbures} \rightarrow C^6H^5CH^3 \text{ et } C + H^2$$
$$H^2 \rightarrow N{-}C^2H^5 \rightarrow C^2H^5.NH^2 \rightarrow CH^3CN + H^2$$

DEUXIÈME PARTIE.

Catalyses sur les oxydes métalliques.

L'utilisation de l'alumine comme catalyseur de déshydratation fut indiquée par Grégorieff, puis par Ipatieff. Mais ces auteurs ne poursuivirent pas dans toute son étendue l'étude des aptitudes catalytiques des oxydes métalliques. Ce chapitre de la Chimie devait être écrit par Mailhe qui seul ou en collaboration avec M. Sabatier, M. de Godon, M. Murat ou M. Amouroux, mit en œuvre seize oxydes métalliques qu'il éprouva à la fois comme catalyseur :

1° d'oxydation, 2° de déshydratation, 3° de déshydrogénation, 4° d'hydratation, 5° de condensation.

1° L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseurs d'oxydation des hydrocarbures, des alcools, des aldéhydes, etc. a donné lieu à un bel ensemble de travaux publiés presque simultanément par M. Matignon et M. Trannoy d'une part, M. Sabatier et Mailhe d'autre part : les oxydes de fer, de chrome, de cobalt, de nickel, de cuivre, de manganèse, d'uranium ont révélé une aptitude à la catalyse d'oxydation aussi précieuse que celle du platine.

2° Les catalyses de déshydratations pouvant être effectuées sur les oxydes métalliques comprennent trois types : *a*) déshydratation interne, *b*) déshydratation externe portant sur deux molécules identiques ; *c*) déshydratation externe portant sur deux molécules différentes. Remarquons tout de suite que diverses substances comme les alcools, peuvent en général subir à la fois des réactions des types *a* et *b* ; ainsi l'éthanol sur l'alumine à 350° donne l'éthylène et à 200° l'oxyde d'éthyle. Ici le rôle de la température dans l'orientation de la catalyse se manifeste de façon remarquable : la réaction ne s'inverse pas, elle change de nature par une simple élévation de température de 150°.

Il existe un certain nombre d'oxydes métalliques, tels la thorine, l'alumine, l'oxyde bleu de tungstène qui fonctionnent vis-à-vis des alcools essentiellement comme déshydratants, d'après les modes *a*, *b*, *c*, suivant les cas ; à côté de ces déshydratants purs, se placent d'autres oxydes à la fois déshydratants et déshydrogénants, dont l'affinité catalytique varie suivant une gamme continue entre les déshydratants purs et les déshydrogénants purs. Le tableau ci-dessous, extrait d'un mémoire de Mailhe (en collaboration avec M. Sabatier), indique les proportions d'éthylène et d'hydrogène que donne l'éthanol à 340-350° sur divers oxydes :

C^2H^4 0/0	H^2 0/0	Oxyde utilisé		C^2H^4 0/0	H^2 0/0	Oxyde utilisé	
100	traces	ThO^2	deshydratants	45	55	ZrO^2	mixtes
98,5	1,5	Al^2O^3		24	76	UO^2	
98,5	1,5	W^2O^5		23	77	Mo^2O^5	
				14	86	Fe^2O^3	
91	9	Cr^2O^3	mixtes	9	91	V^2O^3	
84	16	SiO^2		5	90	ZnO	
63	37	TiO^2		0	100	MnO	deshydrogénants
45	55	GlO		0	100	MgO	

On conçoit tout de suite quel intérêt s'attache aux oxydes métalliques dans la catalyse des alcools qui peuvent ainsi donner : carbure éthylénique, aldéhyde, éther-oxyde symétrique (ou éther-oxyde mixte si ces alcools sont utilisés en mélange).

Ces réactions peuvent être produites avec d'excellents rendements, surtout pour les alcools gras à faible richesse carbonée ; elles peuvent parfois se compliquer, comme dans le cas de l'alcool benzylique, et donner alors naissance à d'intéressantes réactions secondaires. Ainsi $C^6H^5.CH^2OH$, que l'on peut écrire $(C^7H^6)OH^2$, donne un hydrocarbure résineux $(C^7H^6)^x$ que l'analyse fait apparaître identique au produit de décomposition du chlorure de benzyle sur les chlorures métalliques, identique aussi au cuprène et qui est peut être un hexaphénylcyclohexane : $C^6H^6(C^6H^5)^6$.

Les réactions de déshydratation externe ont pu opposer aux alcools soit des molécules minérales : SH^2, NH^3, — soit des molécules organiques, phénols, amines I ou II, anilides, acides ; et l'œuvre de Mailhe réunit en un faisceau harmonieux la synthèse catalytique des thiols et des amines, la synthèse catalytique des éthers-oxydes mixtes aryl-aliphatiques, l'alcoylation des amines et des anilides, l'éthérification des acides minéraux et organiques ; la brièveté impartie à cette notice prive notre exposé de tous genres de détails, mais comment ne pas signaler cependant, dans ces éthérifications catalytiques la possibilité remarquable d'atteindre les éthers chlorhydriques des alcools primaires si difficiles à préparer par les méthodes classiques, comment ne pas relever que l'éthérification par les acides organiques s'effectue en quelques instants sur la zircone ou l'oxyde titanique avec le rendement théorique !

Avec la même fécondité, la catalyse déshydratante par les oxydes métalliques a pu réaliser la crotonisation des cétones, la fabrication des éthers-oxydes aryliques, elle a pu conduire à une série de méthodes de préparation des nitriles, soit par déshydratation des aldoximes, des cétoximes et des amides, soit par action de NH^3 sur les aldéhydes, les chlorures d'acide et les éthers-sels ; toutes ces réactions s'effectuant, en général à 400-450°, sur Al^2O^3 ou ThO^2.

La synthèse du nitrile le plus simple de tous a pu être réalisée suivant la même méthode avec le rendement théorique : l'action de l'oxyde de carbone sur l'ammoniac à 450° en présence de thorine conduit quantitativement à l'acide cyanhydrique :

$$CO + NH^3 \rightarrow CNH + H^2O$$

L'élégante simplicité de cette synthèse, réalisée avec M. de Godon, avait vivement impressionné Mailhe : il aimait l'évoquer comme une des plus grandes satisfactions que lui ait apporté le laboratoire.

3° En collaboration avec M. Sabatier, Mailhe a indiqué la possibilité de déshydrogéner les alcools I sur divers oxydes métalliques : en particulier les oxydes de Mn, Zn, Cd, et Sn ; avec M. Renaudie, il a établi que l'oxyde uraneux réalise également cette déshydrogénation, puis dépasse ce stade, condense l'aldéhyde produit avec perte d'eau et scinde enfin les chaînes éthyléniques longues ainsi constituées avec formation de carbures saturés légers, analogues aux essences de pétrole.

4° Nous avons déjà signalé les multiples synthèses des nitriles que la thorine et l'alumine avaient permis d'effectuer par voie sèche ; aux températures même où se pratiquent ces synthèses, mais en présence d'un excès de vapeur d'eau les nitriles peuvent être saponifiés en acide et ammoniac. Sur les mêmes catalyseurs la vapeur d'eau hydrolyse les bases de Schiff en aldéhyde et amine I, et les vapeurs d'alcools réalisent la même hydrolyse en faisant apparaître à côté de l'aldéhyde l'amine devenue II ou III par alcoylation.

Mais c'est sans doute dans la saponification des éthers-sels des acides organiques que les hydratations au contact des oxydes métalliques ont donné à M. Sabatier et à Mailhe les résultats les plus originaux : ces résultats se groupent en trois classes, suivant la stabilité relative de l'acide et de l'alcool formés vis-à-vis du catalyseur :

Type de la réaction	Stabilité vis-à-vis du catalyseur		Produits dominants de la catalyse
	de l'alcool	de l'acide	
1	Instable	Instable	$(H^2O + C^nH^{2n}) + (CO^2 + R.CO.R)$
2	Stable	Instable	$(C^nH^{2n+1}OH) + (CO^2 + (R.CO.R)$
3	Instable	Stable	$(H^2O + C^nH^{2n}) + (R.COOH)$

Ces types de réaction peuvent se trouver associés (ainsi la thorine à 310° réalise les types 1 et 2) ou se manifestent de façon isolée (ainsi l'oxyde titanique scinde quantitativement le benzoate d'étbyle en éthylène et acide benzoïque, réalisant exactement la réaction de dédoublement obtenue par M. Colson en tube scellé).

5° La condensation des acides gras sur les oxydes de Cd, Mn, Fe a conduit M. Sabatier et Mailhe à une nouvelle méthode de préparation des cétones ; la condensation s'effectuant en présence de HCO^2H conduit aux aldéhydes (rendement s'élevant à 85 0/0 pour l'aldéhyde pélargonique, à 70 0/0 pour l'aldéhyde phénylacétique, etc.).

La même condensation appliquée aux acides dibasiques conduit aux cétones cycliques.

Nous ne saurions terminer cet inventaire restreint des travaux de Mailhe en chimie organique sans signaler ses recherches sur la catalyse au contact des sels métalliques : préparation des sulfures forméniques sur S Cd à 300°, des cétones sur CO^3Ca à 450°, réduction des carbures gras halogénés en carbures éthyléniques sur les chlorures métalliques à 200-300°, préparation des éthers-oxydes sur les sulfates basiques d'aluminium à 180°, etc.

Tout récemment, Mailhe et M. Renaudie, sur le silicagel à 700°, ont effectué la soudure des carbures éthyléniques et de SH^2 en mercaptans, sulfures neutres, thiophène et homologues : Mailhe complétait ainsi les travaux entrepris avec M. Sabatier sur la synthèse des thiols par les oxydes métalliques et leur dédoublement sur SCd.

Recherches de chimie industrielle.

Cracking catalytique

1° Reprenant d'anciens travaux réalisés avec M. Sabatier sur la décomposition des hydrocarbures au contact des métaux divisés, Mailhe a étudié la décomposition catalytique des huiles lourdes de pétrole. Les vapeurs de vaseline sur Cu à 600-650° lui ont donné 7 à 13 0/0 d'hydrogène, 21,3 à 21,5 0/0 de méthane et des carbures de rang plus élevé (21 à 21,3 0/0 de forméniques, 44 à 49,5 0/0 d'éthyléniques) parmi lesquels des produits légers bouillant au-dessous de 200°. Le traitement du pétrole de Gabian, dans les mêmes conditions a permis d'obtenir 42 0/0 d'essence distillant de 40° à 200°.

2° La transformation par voie catalytique des huiles végétales et animales en combustibles liquides a donné lieu à un ensemble remarquable de travaux où la maîtrise du technicien s'est affirmée avec éclat.

Sur des catalyseurs mixtes à base de Cu, MgO, Al^2O^3, Mailhe a soumis diverses huiles végétales et animales, simultanément, à la déshydrogénation et à la déshydratation. La température généralement adoptée était voisine de 550-600°. Par distillation fractionnée du produit de la catalyse, il obtenait divers mélanges de carbures qui, hydrogénés sur le nickel à 180°, fournissaient une essence et un pétrole lampant de constitutions cycloforménique et forménique. En traitant au contraire les produits bruts sur le nickel à 350°, l'essence et le pétrole lampant se trouvaient constitués de carbures aromatiques et aliphatiques. Ainsi peut-on obtenir tel pétrole désiré en traitant de manière rationnelle les produits donnés par la destruction catalytique des huiles de lin, de colza, d'arachide, de navette, de requin, par le beurre de karité, etc. Un exemple typique et qui offre un réel intérêt économique, est celui donné par l'huile de ricin, qui peut produire suivant les conditions de traitement, soit des pétroles forméniques comme ceux de Pensylvanie, soit des pétroles aryl-aliphatiques, comme ceux de Bornéo, soit des pétroles cycloforméniques, comme ceux de Bakou, soit des pétroles aryl-cycloforméniques, comme ceux de Californie.

Mailhe a envisagé un second mode de transformation des huiles végétales et animales, conduisant non seulement à une essence et un lampant, mais aussi à des huiles lourdes et visqueuses, allant jusqu'à l'état solide des vaselines et des paraffines. Ce deuxième type de catalyse est effectué généralement sur le chlorure de zinc à 240-280° mais peut aussi se réaliser sur les chlorures de Na, Ca, Ba, Mg, et divers alcalis, comme la chaux et la baryte. Les trois cinquièmes des pétroles ainsi obtenus sont des oléfines (C^6, C^7 et homologues), les deux cinquièmes sont des carbures forméniques (C^6, C^7 et homologues).

Dans les deux techniques de traitement des huiles apparaît comme sous produit, un gaz combustible; ce gaz est surtout constitué par des hydrocarbures (70 à 80 0/0) dans les catalyses du pre-

mier type, par de l'hydrogène (70 0/0) dans les catalyses du second type.

Les cires d'abeilles, de Carnauba, du Japon, transformées suivant les mêmes méthodes que les huiles, donnent naissance à des pétroles aliphatiques.

Ces importants travaux sur la décomposition des corps gras se sont éclairés des recherches faites par Mailhe sur la catalyse des éthers-sels. Les glycérides d'acides en C^3, C^4, C^5 traitées sur le cuivre-alumine à 550° ne donnent pas d'hydrocarbures liquides ; la myristine et l'huile de palme, glycérides d'acides en C^{14} et C^{16} donnent au contraire dans les mêmes conditions des hydrocarbures liquides. Mailhe déduisit de ces remarques que l'aptitude à fournir des hydrocarbures liquides n'appartenait pas à la fonction glycéride, mais relevait plutôt de la richesse carbonée des radicaux acides constituants du glycéride. Cette théorie se trouva confirmée par l'étude de la décomposition des acides gras.

Le cuivre-alumine à 600° scinde les acides gras en donnant des gaz et des hydrocarbures dès que la richesse de ces acides atteint C^3 ; au delà des termes en C^5 se forment des hydrocarbures condensables, saturés et non saturés ; dans tous les cas les produits de condensation contiennent la cétone correspondant à l'acide, en quantité plus ou moins grande suivant sa fragilité ; la destruction des cétones est la source de l'oxyde de carbone qui n'est jamais absent des produits gazeux de la catalyse. Mailhe a étudié, en particulier, la scission des acides saturés en C^2, C^4, C^5, C^9 et de quelques acides non saturés : oléique, linoléique, linolénique, érucique ; et il a examiné la pyrogénation sur $Cu-Al^2O^3$ d'un certain nombre des cétones : méthylisopropylcétone, œnanthone, etc... De plus Mailhe a poursuivi l'étude de la décomposition des acides aliphatiques sur les chlorures métalliques à 600°, il a remarqué que la catalyse donnait lieu à deux ordres de réaction :

1° Pyrogénation de l'acide avec départ de CO^2.

2° Formation de la cétone symétrique qui, au delà de la diéthylcétone, se scinde en donnant CO et des carbures éthyléniques gazeux ou liquides à partir du terme en C^5. Ces travaux ont été étendus aux acides saturés en C^2, C^3, C^4, C^5, C^6 et à l'acide oléique.

Parmi les autres produits d'origine végétale que Mailhe a livré à ses investigations, se trouvent les chlorophylles. Sur les chlorures de Zn et Mg, à 300-400°, les extraits chlorophylliens donnent des hydrocarbures, avec une importante proportion d'oléfines, d'où l'on peut extraire une essence et un lampant (1924).

3° Au moment où la mort l'a frappé, Mailhe poursuivait l'étude de la pyrolyse des hydrocarbures sur le silicagel à 450° et au-dessus. Il avait ainsi obtenu des carburants liquides comprenant une essence antidétonante à partir de l'éthylène, du propylène, des butylènes et des amylènes ; parallèlement, la pyrolyse du cyclohexène et de leurs dérivés méthylés, toujours sur le même catalyseur, avait été abordée avec une sûreté de méthode tout à fait remarquable. De ces catalyses sur le silicagel découlent de fertiles enseignements sur la pyrolyse des carbures éthyléniques : le trai-

tement des gaz de cracking ne pourra que bénéficier de ces données.

Le laboratoire que dirigeait Mailhe avait abordé en outre l'étude quantitative de la transformation du benzène, du toluène et des xylènes en méthane ; il envisageait avec succès la transformation des cétones en hydrocarbures liquides ; en tous les domaines de sa spécialité, il affirmait sa féconde vitalité.

Recherches sur les combustibles solides.

Houille. — Il est difficile, à l'heure actuelle, de résumer l'œuvre de Mailhe dans le domaine de la distillation de la houille et du traitement de ses sous-produits. L'avenir dira sans nul doute quels éminents services furent rendus à l'industrie gazière par ses recherches sur la corrosion des tôles de gazomètre, sur les joints de caoutchouc des tuyauteries, sur le rendement des fours en goudrons, sur la distillation à basse température, sur le traitement des gaz oils, sur le blanchiment des essences de cracking par Cl^2Sn, sur le raffinage du benzol.

De nombreux brevets garantissent les méthodes inventées relatives à la séparation des phénols et des huiles hydrocarbonées, à la transformation des phénols lourds en hydrocarbures et phénols légers, à l'épuration du benzol. Sur ce dernier point, il semble que Mailhe ait fait franchir un grand pas à la technique en permettant la suppression des carbures diéthyléniques sans toucher aux monoéthyléniques ; on sait, en effet, que les carbures diéthyléniques des benzols bruts ont une grande tendance à la polymérisation, tandis que les monoéthyléniques sont d'excellents carburants antidétonants, — et l'on conçoit l'intérêt d'une méthode de raffinage permettant de supprimer les premiers sans toucher aux seconds.

Lignites. — Mailhe a étudié la distillation des lignites du Minervois et déterminé les conditions de rendement optimum en goudron (1923). La distillation fractionnée de ce goudron lui a permis de caractériser toute une série de phénols qu'il a essayé de désodoriser et de décolorer sur divers chlorures métalliques, sans parvenir à obtenir même sur Cl^2Sn, une désulfuration complète (1927).

* * *

Brillant chercheur et habile technicien, Mailhe s'adonna au laboratoire ou à l'usine expérimentale avec une ardeur presque exclusive. En dehors de ses mémoires originaux, toujours brefs et sobres publiés aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences et au *Bulletin de la Société Chimique de France,* il écrivit peu : ses articles, disséminés dans « Chaleur et Industrie », « La Technique Moderne », « Caoutchouc et Gutta Perca », « Le Génie Civil », « Le Journal des Usines à Gaz », « Le Pétrole », « La Revue Pétrolifère », « Chimie Industrie » et jadis aussi dans « La Revue Scientifique », n'ont pas

été amalgamés dans un traité. Mailhe possédait cependant un réel talent d'exposition : la simplicité, la clarté, l'esprit critique qu'il affirme dans son précis sur « Les Combustibles liquides » et dans l'article « Combustibles » du Traité de Chimie minérale de M. Pascal ne peuvent que faire regretter amèrement sa disparition au moment où le plein épanouissement de sa culture et de son talent lui eussent permis les plus vastes réalisations didactiques.

Sa tâche n'en reste pas moins méritoire et son œuvre n'en sera pas moins durable ; car, par sa production abondante et souvent si heureuse, Mailhe fut un des meilleurs pionniers de la catalyse en chimie organique. Dans ce nouveau chapitre de la Science, dont notre vénéré Maître, Paul Sabatier, et M. Senderens, furent les initiateurs, le labeur immense de Mailhe s'est manifesté dans presque tous les domaines. Mailhe a fait bien plus que de découvrir des catalyses nouvelles. Il a contribué avec M. Sabatier, à élargir les bases de la théorie chimique des actions catalytiques, et cette théorie, basée sur l'existence transitoire d'un composé intermédiaire, supporte aujourd'hui l'épreuve de trente années d'expérimentation, sa validité n'est plus contestable : effectivement toutes les théories physiques de la catalyse de contact conviennent que les forces d'adsorbtion qu'elles ont invoquées sont au fond « impossibles à distinguer de l'affinité chimique » (Hilditch). Mais Mailhe, avons-nous dit, était peu enclin aux spéculations de la théorie ; il faut rechercher l'originalité de ses travaux personnels dans l'orientation industrielle qu'il n'a pas hésité à leur donner, à une heure où le rendement des méthodes catalytiques n'était pas considéré sans un certain scepticisme ; cette audace assura à la catalyse un progrès moral et pratique incontestable lorsque l'industrie, pierre de touche des découvertes, se fut adjoint le concours de Mailhe, devenu Chef du Service des Recherches chimiques à la Société du Gaz de Paris, Conseil de l'Union française des producteurs de benzol, Conseil du Comité central des producteurs et distillateurs de goudron de France, Conseil du Comité central des cokes de France.

La Science française conservera le souvenir de cet esprit, dont la finesse sut faire jaillir de la grille à catalyse tant de découvertes, et dont le réalisme permit une union si harmonieuse, une entente si féconde entre le laboratoire et l'usine.

Travaux de M. le Professeur A. MAILHE (1).

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

Thèse du Doctorat d'État sur : « L'action des oxydes métalliques sur les solutions salines » (Toulouse, juillet 1902).

En collaboration avec M. Sabatier.

Dédoublement catalytique des dérivés halogénés aliphatiques (*C. R.*, t. **141**, p. 238, 1905 ; t. **156**, p. 658, 1913).

(1) Liste établie et obligeamment communiquée à la Société chimique de France par le Laboratoire des recherches chimiques de la Société du Gaz de Paris.

Oxydation des carbures par l'air en présence d'oxydes métalliques (*C. R.*, t. **142**, p. 1394, 1906).

Catalyse des Pétroles (Brevet du 13 Mai 1914).

Action des oxydes métalliques sur les alcools primaires et secondaires (*C. R.*, t. **142**, p. 1394, 1906; t. **146**, p. 1376, 1908; t. **147**, p. 16 et 160, 1908; t. **148**, p. 1734, 1909).

Transformation directe des alcools primaires en chlorures forméniques (*C. R.*, t. **169**, p. 122, 1919).

Préparation directe des éthers-sels par catalyse (*C. R.*, t. **152**, p. 358, 494, 669 et 1041, 1911).

Décomposition catalytique des éthers formiques (*C. R.*, t. **152**, p. 669, 1911; t. **154**, p. 49 et 175, 1912).

Décomposition catalytique des éthers-sels (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **11**, p. 369, 1912).

Préparation des éthers sulfhydriques par catalyse (*C. R.*, t. **150**, p. 1217 et 1569, 1910).

Nouvelle méthode de préparation catalytique des aldéhydes à partir des acides (*C. R.*, t. **154**, p. 561, 1912, *C. R.*, t. **158**, p. 985, 1914).

Préparation des cétones (*C. R.*, t. **158**, p. 830 et 985, 1914; *C. R*, t. **156**, p. 1730, 1930).

Hydrogénation catalytique des cétones et des composés cétoniques (*C. R.*, t. **144**, p. 1086, 1907).

Décomposition catalytique de l'acide formique (*C. R.*, t. **152**, p. 1212, 1911).

Hydrogénation catalytique d'acides incomplets (*Ann. Chim. Phys.* [8], t. **16**, p. 173, 1909).

Hydrogénation catalytique des anhydrides d'acides forméniques (*C. R.*, t. **145**, p. 18, 1907).

Hydrogénation des éthers-sels des acides halogénés (*C. R.*, t. **169**, p. 758, 1919).

Nouvelle méthode de préparation des amines alcooliques (*C. R.*, t. **148**, p. 898, 1909).

Hydrogénation directe des carbimides substituées. Transformation en amines (*C. R.*, t. **144**, p. 824, 1907).

Hydrogénation directe des carbylamines forméniques (*C. R.*, t. **144**, p. 955, 1907).

Action des métaux divisés sur le pinène (*C. R.*, t. **168**, p. 926, 1919).

Réduction des dérivés halogénés aromatiques (*C. R.*, t. **138**, p. 245, 1904).

Hydrogénation des crésols, des xylénols et des polyphénols (*C. R.*, t. **141**, p. 20, 1905; t. **142**, p. 553, 1906 et t. **146**, p. 1193, 1908).

Préparation catalytique des oxydes phénoliques (*C. R.*, t. **151**, p. 359 et 492, 1910; t. **155**, p. 260, 1912).

Hydrogénation directe des quinones aromatiques (*C. R.*, t. **146**, p. 457, 1908).

Sur l'emploi de l'oxyde manganeux pour la catalyse des acides aromatiques (*C. R.*, t. **158**, p. 830, 1914).

Catalyse de l'acide et de l'anhydride benzoïque (*C. R.*, t. **156**, p. 1730, 1913).

Hydrogénation des dicétones aromatiques (*C. R.*, t. **145**, p. 1126, 1907).

Préparation directe des éthers benzoïques et toluiques (*C. R.*, t. **152**, p. 358, 1911).

Sur les dérivés chlorés du cyclohexane et du méthylcyclohexane (*C. R.*, t. **137**, p. 240, 1903 ; t. **140**, p. 810, 1905).

Synthèse de nouveaux alcools de la série du cyclohexane (*C. R.*, t. **139**, p. 343, 1904 ; t. **138**, p. 1321, 1904 ; t. **140**, p. 350, 1905 ; t. **141**, p. 20, 1905 ; t. **142**, p. 438, 1906 ; *Ann. Chim. Phys.* [8], t. **10**, p. 527, 1907).

Préparation de l'aldéhyde et de l'acide hexahydrobenzoïque (*Ann. Chim. Phys.* [8], t. **10**, p. 527 et suivantes, 1907).

Nouvelle préparation des benzylamines (*C. R.*, t. **153**, p. 160, 1911).

En collaboration avec M. de Godon.

Éthérification par la zircone (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 101, 1921).

Préparation catalytique par voie sèche de l'éther ordinaire (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **25**, p. 565, 1919).

Préparation catalytique des éthers oxydes (*C. R.*, t. **170**, p. 329, 1920. *Bull. Soc. Chim.* [4], t. **27**, p. 328, 1920).

Condensation catalytique de l'acétone ordinaire (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **21**, p. 61, 1917).

Préparation des acides aliphatiques par oxydation catalytique (*C. R.*, t. **170**, p. 517, 1920).

Préparation des nitriles à partir des amines primaires (*Bull. Soc. Chim* [4], t. **21**, p. 278, 1917 et pli cacheté, mars 1917).

Transformation des amines secondaires et tertiaires en nitriles (*C. R.*, t. **165**, p. 557, 1917).

Déshydratation des oximes par catalyse (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **23**, p. 18, 1918).

Transformation des aldéhydes en nitriles au contact d'ammoniac (*C. R.*, t. **166**, p. 215, 1918).

Synthèse de l'acide cyanhydrique par catalyse (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **27**, p. 737, 1920).

Hydrogénation catalytique par l'acide formique (*Bull. Soc. Chim.*, [4], t. **21**, p. 61, 1917).

Nouvelle méthode de préparation de la mono-méthylaniline et de la diméthylaniline (*C. R.*, t. **166**, p. 467, 1918).

Préparation des méthylxylidines et des méthylnaphtylamines par catalyse (*C. R.*, t. **171**, p. 1154, 1920).

Préparation d'amines phénoliques mixtes secondaires et tertiaires (*C. R.*, t. **172**, p. 1117, 1921).

Décomposition catalytique du chlorure de benzoyle (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **19**, p. 449, 1916).

Nouvelle méthode de préparation des méthyltoluidines (*C. R.*, t. **166**, p. 564, 1918).

En collaboration avec M. Murat.

Nouvelle préparation des chlorures d'acides avec les organomagnésiens (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **11**, p. 122, 1912).

Hydrogénation des dérivés nitrés par le cuivre spongieux (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **7**, p. 952, 1910).

Dédoublement des oxydes mixtes phénoliques en présence d'hydrogène (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **11**, p. 122, 1912).

Dérivés halogénés de l'oxyde de phényle et des oxydes de crésyle (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **11**, p. 288 et 328, 1912).

Dérivés nitrés de l'oxyde de phényle (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **11**, p. 443, 1912).

Réduction des oximes cycliques (*Bull. Soc. Chim*, [4], t, **9**, p. 464, 1911).

Synthèses d'amines arylées (*C. R.*, t. **174**, p. 465, 1922).

Sur les éthers chlorhydriques des méthylcyclohexanols (*Bull. Soc Chim.* [4], t. **9**, p. 216, 1911).

Action du soufre et du sélénium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **7**, p. 288, 1910).

Préparation d'amines cyclohexaniques (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **9**, p. 466, 1911).

Travaux effectués seul.

Chimie Minérale. — Déplacements métalliques. Préparation de sels basiques mixtes. (9 communications à l'Académie. Thèse pour le Doctorat). (*C. R.*, des 28 mai, 24 juin, 23 juillet 1901 ; des 6 et 27 janvier et 18 février 1902 ; du 27 juillet 1903 ; des 1er et 16 février 1904).

Chimie Organique. — Décomposition des dérivés polyhalogénés sur chlorure de baryum (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 537, 1921).

Transformation catalytique des huiles végétales et animales en pétrole (*C. R.*, t. **173**, p. 358 et 658, 1921 ; t. **174**, p. 873, 1922. *Bull. Soc. Chim.* [4], t. **31**, p. 249, 1921. *Ann. de Chimie* [9], t. **17**, p. 304, 1922).

Cracking des pétroles de Bakou (*Journ. des Usines à gaz*, 5 avril, 5 et 20 juillet 1916, 5 et 20 septembre 1916).

Synthèse d'alcools par catalyse directe (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **15**, p. 327, 1914).

Nouvelle méthode de préparation catalytique de l'éther ordinaire (brevet français 1915).

Hydrogénation catalytique des phénylhydrazones (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 416, 1921).

Action des métaux divisés sur les acides forméniques (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **5**, p. 617, 1909).

Préparation catalytique des cétones (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **13**, p. 666, 1913 ; *C. R.*, t. **157**, p. 219, 1913).

Action des métaux divisés sur les anhydrides d'acides forméniques (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **5**, p. 813, 1909).

Décomposition catalytique de l'acide oléique (*C. R.*, t. **174**, p. 873, 1922).

Décomposition catalytique des acides forméniques à haute température (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **37**, p. 305, 1925).

Hydrogénation des oximes. Synthèse d'amines nouvelles (*C. R.*, t. **140**, p. 1691, 1905; t. **141**, p. 113, 1905).

Hydrogénation des amides (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **35**, p. 614, 1924).

Préparation d'amines par catalyse (*C. R.*, t. **170**, p. 1265, 1920; t. **171**, p. 692, 1920; *Bull. Soc. Chim.* [4], t. **27**, p. 541, 1920).

Préparation d'amines secondaires *Bull. Soc. Chim.*) [4], t. **25**, p. 321, 1919).

Transformation des amines secondaires et tertiaires en nitriles (*C. R.*, t. **166**, p. 996, 1918).

Transformation d'imines en nitriles (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **25**, p. 321, 1919. *Ann. Chim. Phys.* [9], t. **13**, p. 195, 1920).

Transformation directe des dérivés nitrés aliphatiques eu nitriles (*Ann. Chim Phys.* (9), t. **13**, p. 195, 1920).

Transformation directe des chlorures d'acides en nitriles (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **23**, p. 380, 1918).

Transformation directe des éthers-sels en nitriles (*C. R*, t. **136**, p. 36, 1919; *Bull. Soc. Chim* [4], t. **27**, p. 226, 1920).

Transformation directe des éthers-sels en nitriles, en présence d'amines primaires (*Ann. Chim. Phys.* [9], t. **13**, p. 224, 1920).

Hydratation catalytique des nitriles (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **27**, p. 754, 1920).

Les carbures aromatiques du goudron de houille et leur nitration (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 septembre 1915).

Composés du goudron de houille pour la fabrication des explosifs (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 octobre 1915).

Colorants tirés du goudron de houille (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 novembre 1915).

Le goudron de houille et les parfums synthétiques (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 décembre 1915).

Le goudron de houille et les produits pharmaceutiques (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 janvier 1916).

Le cracking des huiles de Bakou (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 et 20 septembre 1916).

Travaux modernes sur la constitution chimique des houilles (*Journ. des Usines à Gaz*, juin-juillet 1917).

Les combustibles catalytiques dérivés du pétrole (*Chaleur et Industrie*, 4 juin 1920).

Préparation catalytique des éthers oxydes et de l'éther ordinaire (*Journ. des Usines à Gaz*, avril 1920).

L'aniline (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 janvier 1921).

La naphtaline (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 mars 1921).

Les bases azotées du goudron de houille (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 juin 1921).

Les composés sulfurés du goudron de houille (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 juillet 1921).

Les hydrocarbures complexes du goudron de houille (*Journ. des sines à Gaz*, 5 décembre 1921).

Les hydrures de naphtaline (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 février 1922).

Le carburant national (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 septembre 1922).

Transformation d'huiles animales et d'acides gras en pétrole (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 novembre 1922).

La catalyse industrielle des huiles de pétrole (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 janvier 1923).

Le cracking des hydrocarbures par le chlorure d'aluminium (*Journ. des Usines à gaz*, 5 février 1923).

Les pétroles obtenus avec l'huile de ricin et le beurre de karité (*Journ. des Usines à gaz*, 5 mars 1923).

La pyrogénation catalytique des huiles de coprah et de sésame (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 juillet 1923).

La pyrogénation catalytique de l'huile de navette (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 août 1923).

Action des chlorures métalliques sur les corps gras (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 novembre 1923).

Les éthers oxydes des phénols (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 mars 1924).

Les muscs artificiels (*Journ. des Usines à gaz*, 5 mai 1924).

L'hydrogénation catalytique en milieu liquide (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 mai 1924).

Le rôle des catalyseurs (*Journ. des Usines à gaz*, 20 août 1924).

Préparation d'hydrocarbures à l'aide de cire animale (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 avril 1925).

Préparation d'hydrocarbures à partir d'extraits chlorophylliens (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 mai 1925).

Sur la distillation de certains lignites français (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 juin 1925).

Sur les phénols des huiles de lignite (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 septembre 1925).

Préparation de composés organiques par enlèvement catalytique de l'oxyde de carbone (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 juillet 1926).

Sur la désodorisation et la décoloration des hydrocarbures et des phénols des huiles de lignite (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 avril 1927).

Sur la décomposition des Cires de Carnauba et du Japon (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 avril 1927).

Procédé de séparation de la cire et de la résine dans les cires de lignite (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 octobre 1927).

Transformation d'alcools en essence de pétrole (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 janvier 1928).

Décomposition catalytique de l'essence de térébenthine (*Journ. des Usines à Gaz*, 20 janvier 1929).

Les goudrons de basse température (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 mars 1929).

L'oxydation directe des carbures d'hydrogène (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 août 1930).

La chloruration des carbures forméniques gazeux (*Journ. des à Gaz*, 20 août 1930).

Les essences de cracking (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 juin 1930).

Les nouvelles transformations du méthane (*Journ. des Usines à Gaz*, 5 mars 1930).

Sur les dérivés halogénés du méthyléthylbenzène (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 200, 1921).

Sur les dérivés nitrés et amidés du méthyléthylbenzène (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 713, 1921).

Synthèse d'homologues supérieurs du méthyléthylbenzène (*Rev. Générale Sciences*, 15 novembre 1920).

Réduction des dérivés nitrés aromatiques par le cuivre spongieux (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **7**, p. 952, 1910).

Dérivés nitrés des oxydes de phénylène, des oxydes de crésyle et des oxydes de crésylène (*C. R.*, t. **154**, p. 1515, 1912 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], t. **13**, p. 170-173, 1913).

Préparation des urées bi-substituées et tétra-substituées (*C. R.*, t. **176**, p. 35 et 103, 1923).

Hydrogénation catalytique des bases de Schiff (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **25**, p. 321, 1919).

Nouvelle méthode de préparation d'amines secondaires et essai d'alcoylation de ces bases (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 106, 1921).

Dérivé aminé du méthyléthylbenzène (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **29**, p. 714, 1921).

Nouveaux colorants dérivés de la phényloxyaniline, (*C. R.*, t. **154**, p. 1240, 1912).

Nouveaux colorants dérivés de l'oxyde de diphénylène-amine (*C. R.*, t. **154**, p. 1815, 1912).

Préparation catalytique de nouvelles cétones (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **15**, p. 327, 1914).

Hydratation catalytique des nitriles (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **27**, p. 754, 1920).

Nouvelle préparation d'amines cycloforméniques, (*C. R.*, t. **124**, p. 465, 1922).

Travaux de M. le Professeur MAILHE.

A la Faculté des Sciences de Paris.

Transformation de l'éthylène en carburants liquides (*C. R.*, t. **191**, p. 265, 1930).

Transformation du propylène en carburants liquides (*C. R.*, t. **191**, p. 851, 1930).

Transformation des butylènes en carburants liquides (*C. R.*, t. **192**, p. 429, 1931).

Transformation des amylènes en carburants liquides (*C. R.*, t. **192**, p. 561, 1931).

Transformation de la benzine en méthane (*C. R.*, t. **193**, p. 60, 1931).

Transformation du toluène et du xylène en méthane (*C. R.*, t. **193**, 1931).

Transformation des cétones en carbures d'hydrogène liquides (*C. R.*, t. **194**, p. 462, 1932).

Sur la décomposition des carbures hydroaromatiques (*C. R.*, t. **194**, p. 1947, 1932).

Transformation thermique de l'isopentane en hydrocarbures liquides (*C. R.*, t. **194**, p. 2220, 1932).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 MARS 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. I. VLADESCU, A. TAPERNOUX, D. Y. CHANG, G. RODILLON, P. MOUGNAUD, C. V. GHEORGHIU, P. MADHRNI, A. FERNEZ, L. LEMMEL.

Sont présentés pour être membres de la Société :

COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE, 97, rue de Lille, Paris (7e), présentée par MM. BÉHAL et DELABY.

M. Pierre LOCUTY, ingénieur-chimiste I. C. N., préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy, gare de Marbache (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. LAFFITTE et TRAVERS.

M. A. BELLER, Cand. Phil. et Iur. de l'Université de Vienne, 53, boulevard Saint Germain, Paris (5e), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. Jean-Pierre COUTURIER, pharmacien, 20, boulevard Malesherbes, présenté par MM. FABRE et KAHANE.

M. Jean FRANC, 33, rue Danton, Levallois (Seine), présenté par MM. FABRE et KAHANE.

M. DELAVAULT, licencié ès-sciences, 40 *ter*, rue Charles-Duflos, Bois-Colombes (Seine), présenté par MM. PASCAL et PRETTRE.

M. LE PRÉSIDENT prend ensuite la parole pour annoncer la mort de M. Victor DUVAL, ancien bibliothécaire de la Société, décédé à Paris, le 10 mars 1933, dans sa 70me année.

LE PRÉSIDENT signale la réception de deux plis cachetés l'un de M. LOISSE DE SOISEL, inscrit sous le no 609, déposé le 28 février 1933; l'autre de MM. BOUCHONNET, F. et M. TROMBE et Mlle PETITPAS, inscrit sous le no 610, reçu le 24 mars 1933.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Les colloïdes, de H. R. KRUYT, 1 vol. in-8o, 329 pages, Alcan, Paris, 1933, trad. française, préface de M. J. DUCLAUX.

Liste des acquisitions des Bibliothèques scientifiques de Belgique, publiée par la Bibliothèque royale à l'initiative de la Fondation universitaire, fascicule 2; Bibliothèque royale, Bruxelles, 1932.

Sur les cétimines acétyléniques.

Au nom de M. M. Jirou et au sien M. G. Mignonac expose les recherches qu'ils ont effectuées sur la condensation des magnésiens acétyléniques avec les nitriles et sur la condensation des nitriles acétyléniques avec les dérivés organomagnésiens.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés ainsi :

I. Par action du benzonitrile sur l'acétylène dibromomagnésien, sous pression d'acétylène, on obtient une combinaison azotobromomagnésienne correspondant à la réaction d'un seul groupement magnésien de l'acétylène. Ceci a permis de préciser que, sous certaines conditions, les dérivés dimagnésiens de l'acétylène peuvent se comporter comme des dérivés monomagnésiens et d'apporter le premier fait expérimental sur une question qui est en discussion depuis plusieurs années.

La combinaison azotobromomagnésienne décomposée par l'eau, conduit à l'éthynylphénylcétimine; mais, ce composé n'a pu être isolé que sous forme d'un polymère de poids moléculaire élevé.

II. L'action du benzonitrile sur les dérivés magnésiens des carbures acétyléniques vrais, tels que le phénylacétylène, donne lieu à la formation d'un complexe normal qui, traité par l'eau, à basse température, conduit à la phényl-phényléthynylcétimine; cette base à l'état libre ne peut être séparée que sous forme de polymère; cependant le degré de polymérisation de ce composé est moins grand que celui de la cétimine à fonction acétylénique vraie précédemment décrite.

III. Les sels de la phényl-phényléthynylcétimine (oxalate et chlorhydrate) ont permis de lixer, soit par hydrolyse, soit par condensation avec les amines, la constitution de la base initiale et de montrer que celle-ci correspondait bien à une cétimine acétylénique.

IV. Le chlorhydrate de phényl-phényléthynylcétimine est une véritable matière colorante qui teint la laine et la soie à la manière des auramines, mais dont le chromophore joue en même temps le rôle d'auxochrome.

Par condensation de ce chlorhydrate avec les amines primaires aromatiques le groupement iminogène réagit sur ces amines, mais il y a, en outre, fixation d'une molécule d'amine sur la triple liaison. On a isolé une série d'aniles présentant des colorations très vives qui renferment le chromophore :

$$\left(\begin{array}{ccc} -C= & C- & C- \\ | & | & \| \\ NH & H & N \\ | & & | \end{array}\right)$$

V. Les dérivés organomagnésiens peuvent agir sur les nitriles acétyléniques suivant deux modes différents :

1° Conduire par une réaction normale à la cétimine acétylénique ;

2° Additionner le magnésien en conduisant à des nitriles éthyléniques β-alcoylés.

Les nitriles acétyléniques aromatiques donnent lieu à la première réaction, les nitriles acétyléniques aliphatiques à la deuxième.

VI. Par une étude approfondie du mécanisme de la formation des nitriles β-alcoylés les auteurs ont montré que celle-ci était précédée de la formation d'une cétène-imine et que les nitriles résultaient de la tautomérisation de cette substance.

Sur les éthers-esters du glycérol.

M. Emile André expose, en son nom et au nom de M. Armand Bloch, les premiers résultats de recherches entreprises sur un groupe de lipides nouveaux, les éthers-esters du glycérol de formule générale $C^3H^5 \begin{cases} OR_1 \\ O^2C.R_2 \\ O^2C.R_3 \end{cases}$. Ces composés existent dans toutes les huiles de foie d'élasmobranches fournissant des matières insaponifiables où l'on rencontre les glycols chimylique, butylique et sélachylique, éthers-oxydes du glycérol et des alcools cétylique, octadécylique et oléylique. Ces substances insaponifiables ont parfois un indice d'acétyle très élevé qui décèle d'emblée la présence des glycols en question et, par déduction, celle de leurs esters gras (éthers-esters du glycérol) dans la matière première dont on les a tirées. Par contre il arrive aussi qu'ils se trouvent noyés dans une grande masse de carbures d'hydrogène (squalène ou autres) et que l'indice d'acétyle des matières insaponifiables s'en trouve tellement abaissé qu'aucune conclusion n'est possible sans procéder à une analyse immédiate de ces substances, analyse qui est laborieuse et toujours imparfaite.

Des trois glycols chimylique, butylique et sélachylique, le dernier seul est doué de l'activité optique.

Les auteurs ont reconnu que les huiles qui contiennent ce composé sous forme d'esters gras dévient à gauche le plan de la lumière polarisée et que la saponification provoque une diminution considérable de cette propriété.

Le pouvoir rotatoire se retrouve uniquement dans les matières insaponifiables, mais on constate, en tenant compte du fait de sa concentration dans une partie seulement des produits de décomposition, que la diminution d'activité est de 72 à 75 0/0. Ce caractère qui paraît général est attribuable sans doute à ce que le glycol sélachylique, pris sous forme d'esters gras, possède une activité optique plus grande qu'à l'état de liberté.

Voir *C. R.*, t. **195**, p. 627, 1932; t. **196**, p. 618, 1933.

Remarques sur la tautomérie des éthers acétylacétiques.

M. Décombe communique ce qui suit :

Lorsqu'on distille de l'éther acétylacétique, préalablement lavé avec une solution de CO^3KH. puis avec SO^4H^2 étendu, avec une grande lenteur (6 à 8 gouttes à la minute) on obtient des distillats très riches en forme énolique (98 à 99,5 0/0). On ne saurait invoquer une action catalytique des parois de l'appareil à distiller, car le verre alcalin, le pyrex et l'argent conduisent sensiblement aux

mêmes résultats. Il semble plus vraisemblable de supposer que l'éther acétylacétique à l'état de vapeur tend vers la forme énolique et que la transformation doit être assez lente puisque le phénomène s'évanouit, au moins partiellement, dès qu'on accélère la distillation. Appliquée aux homologues de l'éther acétylacétique, cette méthode de « distillation lente » est de plus en plus difficile à réaliser quand le poids moléculaire augmente et les pourcentages d'énol des distillats diminuent :

Ether acétylacétique.......	98 à 99,5 0/0
— propionylacétique ...	94 à 96 0/0
— butyrylacétique......	60 à 64 0/0
— valérylacétique......	34 0/0
— caproylacétique......	16 0/0

L'éther acétylacétique riche en forme énolique ne réagit plus immédiatement avec l'ammoniac gazeux, mais seulement après un barbotage très prolongé, tandis que la forme cétonique absorbe immédiatement l'ammoniac. Or le composé qui prend naissance montre une exaltation de la réfraction moléculaire qui détermine sa constitution d'éther β-amino-crotonique. Ce résultat vérifie une vieille théorie de Michael d'après laquelle, lorsque l'une des formes de l'éther acétylacétique entre en réaction, elle additionne le corps antagoniste et donne finalement par élimination d'une fraction de la molécule un dérivé de l'autre forme :

$$CH^3.C(=O).CH^2.CO^2C^2H^5 + NH^3 = CH^3.C(NH^2)(OH)CH H.CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3C(NH^2)=CH.CO^2C^2H^5$$

Avec les homologues de l'éther acétylacétique, les rendements de cette réaction diminuent rapidement :

Ether acétylacétique..........	100 0/0
— propionylacétique........	90 0/0
— butyrylacétique..........	35 0/0
— valérylacétique..........	nul

L'étude de l'action de l'acétaldéhyde sur les éthers β-cétoniques paraît encore confirmer la théorie de Michael. En effet les rendements de l'opération s'accroissent lorsqu'on utilise des éthers enrichis en énol. Or le composé qui prend naissance du type éthylidène-bis-acétylacétate d'éthyle doit posséder la forme dicétonique car il ne donne plus de coloration avec Cl^3Fe et il n'absorbe plus le brome. Ici encore les rendements diminuent avec le poids moléculaire de l'éther mis en œuvre.

Ces résultats semblent montrer que la mobilité de l'atome d'hydrogène méthylénique des éthers β-cétoniques (ou ce qui revient au même son acidité) diminue assez rapidement avec la longueur du radical acidyle.

Sur les sulfures de bis-[β-alcoylallyle].

MM. R. Delaby et A. Beller étudient l'action des sulfures alcalins sur les bromures de β-alcoylallyle. Cette double décomposition s'effectue avec un bon rendement : 75 0/0 par exemple, pour *le sulfure de bis-[β-éthylallyle]*, $S(CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}C^2H^5)^2$. Celui-ci distille dans un large intervalle de température, 86 à 96° sous 10 mm. : on a isolé deux fractions 86-91° et 93-96°, très peu différentes dans leurs caractères physiques (R. M. respectives 56,18 et 56,42 pour 55,23 calculé) : il se peut qu'on soit en présence d'un mélange de stéréoisomères *cis-trans* (trois possibilités).

Les sulfures de bis-[β-alcoylallyle] sont caractérisés par la fixation quantitative de 4 atomes de brome; d'ailleurs, le sulfure de bisallyle lui-même donne aussi un *tétrabromure*, fusible à 95°; le *tétrabromure de bis-[β-éthylallyle]* est huileux.

Sur les β-heptyl et β-nonylacroléines.

M. R. Delaby a appliqué à deux termes moyennement élevés de la série acyclique, la méthode qu'il a précédemment indiquée (*C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1248) pour obtenir des β-homoacroléines de la série cyclique et résumée ci-dessous :

$$R.CHOH.CH{=}CH^2 \longrightarrow R.CH{=}CH.CH^2Br$$

$$R.CH{=}CH.CH^2\underset{Br}{>}N{\equiv}N^3C^6H^{12} \longrightarrow R.CH{=}CH.CHO$$

Vinylheptyl- et *vinylnonyl-carbinol* se font, avec des rendements de l'ordre de 75 0/0 par rapport à l'acroléine, au départ de cet aldéhyde et des *bromures* d'alcoyl-magnésium correspondants; la même condensation effectuée avec l'*iodure* de nonyl magnésium lui avait donné autrefois (cf. *Bull.* [4], 1923, t. **33**, p. 606) principalement trois carbures, à côté d'une faible quantité du vinylnonylcarbinol attendu. La transformation en bromures synioniques est de 65 à 80 0/0 de la théorie. Les complexes avec l'hexaméthylènetétramine se forment plus difficilement, et leur hydrolyse donne un faible rendement en β-alcoyl-acroléines. Il sera sans doute préférable de préparer celles-ci, en passant des bromures aux alcools primaires correspondants et en oxydant ceux-ci dans les conditions indiquées par M. Delaby et Mme Guillot-Allègre pour les homologues inférieurs.

Sur les acides β.γ-éthyléniques et les γ-lactones.

M. R. Delaby a obtenu les nitriles β-éthyléniques $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CN$, par action du cyanure cuivreux sur les bromures de β-alcoylallyle : tout récemment, MM. Prévost et Michon (*Bulletin* bimensuel n° 5, 1er mars, p. 12) les ont également préparés au moyen du cyanure de potassium. Avec le cyanure cuivreux, la

double décomposition se déclenche brusquement vers 100°; les rendements sont excellents : on a facilement par exemple, 70 à 80 0/0 de la théorie pour le nitrile hydrosorbique Eb_{90} : 96-97°, et pour l'heptène-3.4-nitrile-1, Eb_{14} : 68°,5-70°.

Ces nitriles fixent les alcools. L'action de l'acide sulfurique à 50 0/0 en volume donne immédiatement les lactones $R\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO$: (pont O entre CH et CO)
les γ-capro et γ-heptolactones se forment avec 70 0/0 de rendement aux dépens des nitriles indiqués plus haut. Enfin, les acides $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ ont été obtenus en traitant les nitriles par de la soude aqueuse environ *n* (un peu plus de la quantité théorique) à 90-95° et sous agitation énergique jusqu'à miscibilité complète; les conditions de l'hydrolyse et de l'isolement varient un peu suivant les termes mis en jeu, de façon à éviter autant que possible la formation d'isomère α.β, d'hydroxyacides et de lactone. Ces acides n'étaient guère accessibles jusqu'ici que par la distillation des acides alcoylparaconiques.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 10 MARS 1933.

Présidence de M. POLONOVSKI, *président* :

Sur l'émétique d'aluminium.

M. PARISELLE communique ce qui suit :

Dans un travail antérieur (1927), relatif à l'étude polarimétrique de la neutralisation par la soude de mélanges en proportions variables d'acide tartrique et de sulfate d'aluminium, il avait été amené à attribuer à l'*émétique aluminique* une formule renfermant un atome d'aluminium pour une molécule d'acide, résultat en contradiction avec celui de Baudran (1902) qui, en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide tartrique, prétendait avoir obtenu un composé cristallisé renfermant un atome d'aluminium pour trois molécules d'acide. En reprenant cette préparation, M. Pariselle a pu constater qu'une molécule $(HO)^3Al$ était soluble dans une molécule d'acide tartrique, ce qui confirme ses résultats précédents.

La solution $(HO)^3Al$ dans trois molécules d'acide se comporte comme un mélange d'acide et d'émétique aluminique et le prétendu sel de potassium de l'émétique de Baudran, obtenu par cet auteur en traitant sa solution par du tartrate neutre de potassium, n'est autre que du bitartrate de potassium.

L'émétique d'aluminium possède du reste des propriétés très intéressantes. Alors qu'en solution concentrée, il est *lévogyre*, il devient fortement dextrogyre en solution étendue. Il donne lieu,

d'autre part, lors de la dilution de ses solutions, à des phénomènes de *mutarotation* très marqués. Si le pouvoir rotatoire spécifique de ce corps varie énormément avec la concentration, il varie également beaucoup avec la température.

La forme de la courbe donnant les variations de [α] avec la concentration s'interprète bien en admettant l'existence de deux variétés d'émétique aluminique dont l'une est *polymère* de l'autre.

L'hypothèse de la coexistence de ces deux formes a été confirmée d'une part par la mesure des *rapports de dispersion* des solutions d'émétique à diverses concentrations et lors de leur mutarotation qui donne un diagramme de Darmois formé de droites concourantes, d'autre part par l'étude cryométrique de ces solutions d'où il ressort que la masse moléculaire apparente de l'émétique diminue lorsque la dilution augmente.

Action de la rouille sur le fer.

MM. A. Girard et G. Chaudron communiquent quelques nouveaux résultats sur l'attaque du fer par la rouille.

Lorsqu'on examine de la rouille en couche épaisse, on observe des feuillets alternés de magnétite noire et d'oxyde ferrique rouge. Les auteurs expliquent cette structure par le processus suivant :

L'oxyde ferrique d'origine électrochimique se combine, à la surface du fer, avec l'hydroxyde ferreux provenant de l'attaque du fer par l'eau à la température ordinaire ; cette réaction est mise en évidence par la mesure de l'hydrogène dégagé.

Sur une nouvelle méthode de dosage du fluor.

MM. H. Herlemont et J. Delabre exposent ce qui suit :

L'étude de la méthode de dosage du fluor par le ferrosilicium que nous avons exposée antérieurement, nous permet d'apporter la conclusion suivante :

Les résultats trop faibles que donne la méthode classique à la silice sont dus, contrairement à l'hypothèse généralement admise de la formation partielle d'un composé stable $SiOF^2$, à un départ prématuré d'acide fluorhydrique lors de l'attaque sulfurique du mélange fluorure-silice en vue de dégager F^4Si.

Les essais que nous avons effectués nous permettent cette affirmation.

En effet, le ferro-silicium est attaqué régulièrement à une température plus basse que SiO^2 et quelle que soit la quantité de silice ajoutée au dosage en présence de ferro-silicium on obtient des résultats théoriques.

D'autre part, le passage du gaz provenant de l'attaque à la silice dans de l'acide sulfurique chargé de ferro-silicium en poudre et porté à la même température que la fiole d'attaque, nous a donné une diminution de l'erreur d'environ 60 0/0 ; la dilution de FH par

le courant gazeux qui traverse l'appareil a probablement empêché une attaque plus complète du ferro-siticium.

Enfin, l'absorption par l'eau des gaz dégagés dans les deux méthodes et le titrage par la soude nous a donné les mêmes résultats; les réactions sur l'eau de FH et F^4Si donnant dans ce cas les mêmes réactions de dosage avec la soude. Ce dosage volumétrique est pour diverses raisons d'une application délicate.

Sur l'obtention catalytique d'hydrocarbures à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

MM. Antheaume et E. Decarrière rappellent que l'un des buts de leur étude est l'amélioration des rendements en hydrocarbures atteints séparément par M. Audibert et Fr. Fischer à la pression atmosphérique et à l'aide de catalyseurs contenant initialement de l'hydroxyde ferrique. Au cours de leurs essais, les auteurs ont constaté que :

1° La suppression totale du cuivre seul rend insignifiant le rendement en hydrocarbures liquides ou solides.

2° La présence d'uue quantité de cuivre 10 fois moindre que celle employée par Fr. Fischer permet d'atteindre des rendements comparativement très élevés, mais qui baissent rapidement.

3° La suppression du carbonate de potassium seul augmente le rendement initial d'une manière durable.

4° Si on s'arrange pour ne pas laisser de traces appréciables du réactif précipitant (carbonate de potassium), on obtient alors, en même temps qu'un catalyseur durable, des rendements de l'ordre de 65 g. d'hydrocarbures légers par m^3 de gaz initial.

Les auteurs concluent de leurs essais que la présence d'une proportion minimum de cuivre peut avoir un rôle très favorable, et que, pour l'obtention d'un catalyseur durable donnant des hydrocarbures liquides analogues à l'essence, le carbonate de potassium, souvent préconisé, est nettement à rejeter.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 40. — Etude de la constitution du cholestérol. 16° mémoire; par E. MONTIGNIE.

(13.8.1932).

Le gynocardate de cholestérol.

Si l'on chauffe à 150° pendant 2 heures un mélange équimoléculaire de cholestérol et d'acide gynocardique, on obtient après reprise par l'alcool à 95° bouillant, un composé faiblement jaunâtre bien cristallisé, fusible à 110-112°.

Dédoublé par la potasse alcoolique à l'ébullition pendant 1 heure, il donne du gynocardate de potassium et du cholestérol qu'on peut séparer par l'éther.

Analyse. — Subst., 0,5222 g.; cholestérol obtenu 0,329. — Calculé pour $C^{15}H^{27}CO^{2}.C^{27}H^{45}$: cholestérol, 0,331.

Le gynocardate est bien soluble dans tous les solvants organiques ainsi que dans les huiles d'olives et de vaseline.

Il donne une réaction de Libermann positive.

Il fixe le brome en solution chloroformique pour donner un tétrabromure fusible à 77-78°. Le brome se fixe sur la double liaison du cholestérol et sur celle de l'acide.

Analyse. — Subst., 0,2036 g.; BrAg, 0.156; Br 0/0, 32,7. — Calculé pour $C^{43}H^{72}O^{2}Br^{4}$: Br 0/0 : 33.

La solution alcoolique d'iode est décolorée par la solution alcoolique de gynocardate.

Comme les éthers d'acides gras supérieurs, le gynocardate dissout facilement le cholestérol et vu l'activité thérapeutique de l'acide gynocardique, le gynocardate semble être un composé intéressant au point de vue pharmacodynamique.

Action du cholestérate de sodium sur le bromure de bromacétyle.

En chauffant 1 h. 1/2 au bain de sable le mélange suivant :

Bromure de bromacétyle : 10 g. : cholestérate de sodium : 6 g. ; benzène : 60 g.

Il se produit au début une vive réaction. On retire le ballon du bain, l'ébullition se poursuit pendant environ 1/2 heure. On chauffe encore 1 heure à ébullition douce. Au refroidissement, il se dépose du bromure de sodium, on filtre, laisse évaporer à l'air libre. On reprend par l'éther et finalement on fait cristalliser dans l'alcool à 95° bouillant. On obtient ainsi un composé fusible à 154-155°, très peu soluble dans l'alcool à 95°, soluble éther, chloroforme.

Analyse. — Subst., 0,3212 g.; BrAg, 0,120; Br 0/0, 15,8. — Calculé pour $CH^{2}Br.COO.C^{27}H^{45}$: Br 0/0, 15,77.

il se produit donc la réaction suivante :

$$CH^{2}Br.COBr + C^{27}H^{45}.ONa = BrNa + CH^{2}Br.COOC^{27}H^{45}.$$

Ce composé donne avec le brome en solution chloroformique un bromure fusible à 117-118°, résultant de la fixation du brome sur le radical cholestéryle.

La réaction de Libermann se fait plus tardivement que pour le cholestérol.

Le liquide reste d'abord incolore puis devient bleu verdâtre pâle et finalement vert foncé.

Ce composé est facilement scindé par la potasse alcoolique à l'ébullition, il se sépare du cholestérol conformément à la reaction.

$$CH^{2}Br.COOC^{27}H^{45} + HOK = C^{27}H^{45}OH + CH^{2}Br.COOK.$$

N° 41. — Le mécanisme de formation des acridones par la condensation des o-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques. III. (1); par Ioan TANASESCU et Mme Maria MACAROVICI.

(5.12.1932.)

La condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, donne naissance à différentes substances : acridones, phényl-anthraniles, benzophénones, N-oxy-acridones, N-oxo-phénylanthraniles, etc.

La formation de ces substances s'explique aisément si l'on admet pour les *o*-nitrobenzaldéhydes la possibilité de réagir aussi sous une forme tautomère et si de plus, on considère les réactions secondaires qui ont lieu entre les substances formées dans la première phase de la réaction.

Les études faites sur la condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, ont montré que le sens des réactions est fortement influencé par la nature des substituants greffés sur les noyaux des aldéhydes.

Ainsi, tandis que le dinitro-2.4-benzaldéhyde, par condensation avec le benzène (2), engendre la nitro-3-acridone et la dinitro-2.4-benzophénone, le chloro-5-nitro-2-benzaldéhyde engendre dans les mêmes conditions comme produit principal une substance à laquelle nous avons attribué la structure d'un chloro-2-N-oxo-phénylanthranile (1).

Malgré la diversité des réactions, il est cependant possible d'expliquer d'une même manière ces comportements.

En reprenant la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le benzène (2), nous avons constaté qu'en outre de la nitro-3-acridone identifiée par la synthèse de Ullmann (3) et la formation d'une nitro-3 C-diméthylaniline acridine, fusible à 255° et de la dinitro-2-4-benzophénone, il se forme aussi constamment le nitro-3-phénylanthranile (I) :

(I) C.C^6H^5, O, N, O^2N — (II) CO, N, H, O^2N, CH^3

substance qui fond à 172°, identifiée par l'analyse et son comportement physico-chimique (4).

(1) Voir la note II, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. **49**, p. 1295.
(2) I. Tanasescu, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1927, t. **41**, p. 528.
(3) Ullmann et Wagner, *Lieb. Ann. Chem.*, 1907, t. **355**, p. 364.
(4) Des recherches sont en cours, en collaboration avec E. Ramontian.

On a repris aussi la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le toluène. Cette fois nous n'avons pas retrouvé la substance décrite par l'un de nous (2), comme dinitro-2.4-diméthyl-4'.4''-triphénylméthane. Dans tous les cas on a isolé la nitro-3-méthyl-6-acridone (II), identifiée par les données analytiques et le comportement physico-chimique. Nous observons cependant que dans la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le toluène, quoique la réaction soit très énergique, le rendement est faible et la substance obtenue est visqueuse et très impure. On observe le même comportement dans la formation de la nitro-3-méthyl-6 C-diméthylaniline-acridine (III) :

(III) (IV)

Par la condensation de la solution toluénique, on n'obtient pas la moindre trace de benzophénone. Comme produit secondaire on a isolé une substance très bien cristallisée, aciculaire, hygroscopique, qui fond à 105° et dont la constitution n'a pas été encore déterminée.

Par la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le chlorobenzène on a vérifié la formation de la nitro-3-chloro-6-acridone (2) (IV) dont on a étudié le comportement physico-chimique. Celle-ci par condensation avec la diméthylaniline engendre la nitro-3-chloro-6 C-diméthylaniline-acridine (V) F. 235°.

(V) (VI)

Dans ce cas aussi, par concentration de la solution chlorobenzénique on a isolé seulement la substance hygroscopique, F. 105°.

En condensant le dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le bromobenzène on a vérifié la formation de la nitro-3-bromo-6-acridone (2) (VI), dont on a étudié le comportement physico-chimique et à partir de

laquelle on a obtenu la nitro-3-bromo-6 C-diméthylaniline-acridine (VII) F. 220° :

(VII) $N(CH^3)^2$ C N O^2N Br

(VIII) CH^3 Cl C O N O

Par la concentration de la solution bromobenzénique on obtient la même substance F. 105°.

On a étudié aussi le comportement du nitro-2-chloro-5 -benzaldéhyde. Par condensation avec le toluène on obtient une substance qui par sa constitution analytique et son comportement physico-chimique est analogue à celle obtenue dans le cas de la condensation avec le benzène (1). Pour les mêmes considérations (*loc. cit.*) nous lui attribuons la structure d'un chloro-2 N-oxo-*p*-toiylanthranile (VIII) :

(IX) Cl CO N H CH^3

(X) $N(CH^3)^2$ Cl C N CH^3

La substance fond au-dessus de 300°. Par concentration de la solution toluénique on obtient encore la substance F. 105°.

Par la réduction du chloro-2 N-oxo-*p*-tolylanthranile à l'aide de Zn en poudre et $ClNH^4$, en solution alcoolique diluée, on obtient la chloro-2-méthyl-6-acrldone (IX), identifiée par l'analyse et le comportement physico-chimique. La formation de la chloro-2-métbyl-6 C-diméthylaniline-acridine (X) à partir de cette acridone, s'effectue avec un faible rendement et l'acridine obtenue est difficile à purifier. A côté de l'acridine, on a obtenu aussi la substance F. 261°, de formule brute $C^8H^9O^2N$, qu'on obtient dans la condensation de la chloro-2-acridone avec la diméthylaniline (1).

Le nitro-2-chloro-5-benzaldéhyde se condense dans les mêmes conditions avec le chloro- et le bromobenzène et engendre des substances constituées d'une manière analogue. [Des recherches sont en cours.]

Toutes ces données expérimentales peuvent être expliquées d'une même manière en admettant l'hypothèse émise par l'un de nous sur la faculté que possèdent les *o*-nitrobenzaldéhydes de se tautomériser (5).

Dans le cas du nitro-2-chloro-5-benzaldéhyde, l'interprétation est simple : la formation du chloro-2 N-oxo-phényl-[tolyl-, etc.] anthranile, constitue une preuve expérimentale de la possibilité pour les o-nitro-benzaldéhydes de réagir sous forme tautomère.

Dans le cas du dinitro-2-4-benzaldéhyde, quoiqu'il se forme plusieurs substances avec des structures différentes, on peut cependant en appliquant la même conception expliquer logiquement leur mécanisme de formation.

Le fait essentiel dans ce mécanisme est la formation des phénylanthraniles. Pour expliquer la formation de ces substances, dans le mémoire antérieur nous avons admis la possibilité d'une réduction des N-oxo-phénylanthraniles respectifs, par libération de H in statu nascendi, d'après une équation qui expliquerait à la fois la formation des o-nitrobenzophénones (2) :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CHO & (1)\\ NO^2 & (2)\end{matrix} + C^6H^6 = C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5 & \\ NO^2 & (2)\end{matrix} + 2H$$

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{[C(C}^6\text{H}^5\text{)–O–N=O]} + 2H = \text{C}_6\text{H}_4\text{[C(C}^6\text{H}^5\text{)–O–N]} + H^2O$$

Kliegl (6), pour expliquer la formation de ces substances admet le mécanisme suivant :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CHO & (1)\\ NO^2 & (2)\end{matrix} + C^6H^6 \xrightarrow[-H^2O]{-O} \text{C}_6\text{H}_4\text{[C(C}^6\text{H}^5\text{)–O–N]}$$

Il s'ensuit pour la formation de l'*o*-nitrobenzophénone deux équations possibles :

$$(1)\quad C^6H^4<\begin{matrix}CHOH\text{-}C^6H^5\\ NO^2\ (2)\end{matrix} + O = C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\ NO^2\ (2)\end{matrix} + H^2O$$

$$(2)\quad \text{C}_6\text{H}_4\text{[C(C}^6\text{H}^5\text{)–O–N]} + 2O = C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\ NO^2\ (2)\end{matrix}$$

(5) I. Tanasescu, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 1450; 1927, t. 41, p. 530; 1927, t. 41, p. 1469; t. 41, p. 1497; 1928, t. 43, p. 1117 et 1264.

(6) Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 1630.

Nous reconnaissons que si notre interprétation a l'avantage d'expliquer logiquement la formation des phénylanthraniles, en échange celle de Kliegl explique mieux la formation des o-nitrobenzophénones. Mais, la libération de H in statu nascendi, d'après notre équation, aussi bien que la libération d'oxygène d'après l'équation de Kliegl sont des hypothèses qui ne s'appuient pas sur des réactions analogues connues.

C'est pourquoi nous nous sommes arrêtés à une troisième interprétation qui a l'avantage d'expliquer la formation de ces produits en se basant sur des réactions fréquemment rencontrées :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHO\ (1) \\ \diagdown NO^2\ (2) \end{matrix} + C^6H^6 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHOH.C^6H^5 \\ \diagdown NO^2\ (2) \end{matrix}$$

o.nitro-benzhydrol. (7)

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C\!-\!OH \diagdown \\ \diagdown N\!=\!O \diagup \end{matrix} O + C^6H^6 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C\!-\!C^6H^5 \diagdown \\ \diagdown N\!=\!O \diagup \end{matrix} O + H^2O$$

Forme tautomère des *o*-nitrobenzaldéhydes (5)

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHOH.C^6H^5 \\ \diagdown NO^2\ (2) \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C\!-\!C^6H^5 \diagdown \\ \diagdown N\!=\!O \diagup \end{matrix} O =$$

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO.C^6H^5 \\ \diagdown NO^2\ (2) \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C\!-\!C^6H^5 \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} O + H^2O$$

Il s'agit, par conséquent, dans ce cas d'un phénomène de déshydrogénation, en accord avec les fructueuses hypothèses de Wieland.

Quant à la formation de la nitro-3-acridone, elle s'effectue tout simplement par isomérisation du nitro-3-phénylanthranile sous l'action des vapeurs nitreuses (8) mises en liberté par le dinitro-2.4-benzaldéhyde.

En effet, dans un mémoire recent S. Secareanu (9) a démontré d'une manière générale que les polynitrobenzaldéhydes sont capables d'éliminer les groupements nitro, sous forme de vapeurs nitreuses, sous l'action des acides.

(7) La formation des o-nitrobenzhydrols dans ces condensations a été admise pour la première fois par BAMBERGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **42**, p. 1661. Sa formation est très plausible et le fait qu'on n'a pas pu l'isoler peut s'expliquer aisément en admettant que sous l'action des réactifs coexistants, elle se transforme en o-nitrobenzophénone.

(8) BAMBERGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **42**, p. 1716.

(9) S. SECAREANU, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 837.

En ce qui concerne le produit secondaire, fusible à 105°, nous supposons que sa formation est en étroite relation avec la disparition de la fonction carbonyle observée toujours par S. Secareanu (10).

Partie expérimentale.

Nitro-3-méthyl-6-acridone (II) $C^{14}H^{10}O^{3}N^{2}$.

A une solution de 2 g. de dinitro-2.4-benzaldéhyde dans 20 cm³ de toluène, on ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. Une réaction se produit avec un fort échauffement et l'acide sulfurique se colore intensément. Après 24 heures, pendant lesquelles on agite fréquemment, on décante le toluène et on lave l'acide sulfurique par décantation et par petites portions, avec environ 1/2 litre de toluène. La solution sulfurique est versée dans 1 litre d'eau. Une substance huileuse, presque noire, précipite. [Si la solution reste colloïdale, on facilite la précipitation en ajoutant une solution concentrée de ClNa, et en laissant ensuite en repos plusieurs heures]. La masse brute, dissoute dans l'alcool à 96 0/0, est précipitée avec de l'eau.

Après plusieurs recristallisations (alcool + eau), la substance est chimiquement pure. Le produit obtenu est une substance jaune-brune ; fusible au-dessus de 300°, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une fluorescence bleu verdâtre, dans le benzène à chaud avec une fluorescence rouge violet, dans les alcalis, surtout à chaud, avec une fluorescence rouge violet. La solution alcaline, par acidulation [ClH concentré], précipite de nouveau.

Analyses. — I. Subst., 0,1140 g.; CO^2, 0,2750 g.; H^2O, 0,0384 g. — Tr. : C 0/0, 65,80; H 0/0, 3,73. — Calc. pour $C^{14}H^{10}O^3N^2$: C 0/0, 66,14 ; H 0/0, 3,93. — II. Subst., 0,00909 g.; N^2, 0,95 cm³ à 24° sous 724 mm. — Tr. : N 0/0, 11,22. — Calc. : 11,02.

Dans la solution toluénique qui a servi à l'extraction de l'acide sulfurique, précipite une substance cristalline, très hygroscopique. C'est pourquoi il est nécessaire de la filtrer le plus vite possible et d'éviter toute trace d'humidité. Par concentration de la solution toluénique, il se dépose encore une quantité appréciable de cette substance. On la recristallise dans le toluène, parfaitement desséché, F. 105°.

Nitro-3-méthyl-6 C-diméthylaniline-acridine (III) $C^{22}H^{19}O^{2}N^{3}$.

On effectue la synthèse à partir de 3 g. de nitro-3-méthyl-6-acridone, 15 g. de diméthylaniline et 3 g. de $POCl^3$ d'après la manière connue (11).

La masse brute obtenue est très impure. On la recristallise dans

(10) S. Secareanu, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. 64, p. 837; *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 41, p. 591.

(11) F. Ullmann, W. Bader, H. Labhart, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907 t. 40, p. 4797. — I. Tanacescu, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1301.

la benzine (100-120°) et on obtient de la sorte une substance qui fond à 200° avec ramollissement préalable vers 170°, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une fluorescence bleu vert, dans le benzène, à froid, avec une fluorescence bleu violet, dans l'alcool éthylique (avec une coloration rouge elle précipite de sa solution alcoolique par addition d'eau).

Quoique le comportement physico-chimique accuse la présence d'acridine, les données analytiques ne sont pas cependant tout à fait concordantes, probablement à cause des impuretés dont on ne peut pas la débarrasser complètement.

Nitro-3-chloro-6-acridone (IV) ($C^{13}H^{7}O^{3}N^{2}Cl$).

On fait la synthèse à partir de 2 g. de dinitro-2.4-benzaldéhyde, 20 cm³ de chlorobenzène et 10 cm³ de $SO^{4}H^{2}$ concentré. La réaction est moins violente. On procède de la même manière que dans le cas de la nitro-3-méthyl-6-acridone (II).

La solution sulfurique versée dans un litre d'eau laisse précipiter une substance jaune brune qu'on purifie par dissolution dans l'alcool à 96 0/0 et précipitation avec de l'eau. Pure, l'acridone fond au-dessus de 300°. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une fluorescence vert jaune. Difficilement soluble dans l'alcool éthylique à froid, beaucoup plus soluble à chaud, avec une coloration rouge orange, elle précipite de sa solution alcoolique par addition d'eau. Peu soluble dans le benzène avec une fluorescence jaune violet. Dans les alcalis, elle se dissout à chaud, avec une coloration violette. Par adjonction d'alcool, la couleur ne change pas. Par acidulation (ClH concentré), la substance reprécipite.

Analyses. — I. Subst., 0,00294 g.; CO^{2}, 0,00610 g.; $H^{2}O$, 0,00087 g. — Tr. : C 0/0, 56,56; H 0/0, 3,28. — Calc. pour $C^{13}H^{7}O^{3}N^{2}Cl$: C 0/0, 56,83; H 0/0, 2,55. — II. Subst., 0,00341 g.; N^{2}, 0,32 cm³ à 22° sous 735 mm. — Tr. : N 0/0, 10,29. — Calc. : 10,20.

Par concentration de la solution dans le chlorobenzène on n'a observé que la formation de la substance F. 105° et pas la moindre trace de benzophénone.

Nitro-3-chloro-6 C-diméthylaniline-acridine (V) ($C^{21}H^{16}O^{2}N^{3}Cl$).

On procède exactement comme dans le cas précédent (III). La substance recristallisée dans un mélange de benzène-benzine, fond à 235°, avec préalable ramollissement à 230°. Soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec une fluorescence vert orange, soluble dans l'alcool éthylique (dont on peut la reprécipiter avec de l'eau) et dans le benzène (avec une fluorescence vert rouge).

Analyses. — I. Subst., 0,00222 g. ; CO^{2}, 0,00540 g.; $H^{2}O$, 0,00092 g. — Tr. : C 0/0, 66,34 ; H 0/0, 4,60. — Calc. pour $C^{21}H^{16}O^{2}N^{3}Cl$: C 0/0, 66,75 ; H 0/0, 4,23. — II. Subst., 0,00245 g. ; N^{2}, 0,245 cm³ à 20° sous 727 mm. — Tr. : N 0/0, 10,92. — Calc. : 11,12.

Nitro-3-bromo-6-acridone (VI) ($C^{13}H^7O^4N^2Br$).

On procède exactement comme dans le cas des acridones précédentes. La solution sulfurique est versée dans un litre d'eau, d'où résulte la précipitation d'une substance floconneuse brun foucé. On la purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation avec de l'eau. Pure, l'acridone fond au-dessus de 300°. Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune et une faible fluorescence verte. Peu soluble dans le benzène à chaud avec une faible fluorescence rouge orange, soluble dans l'alcool éthylique à chaud (par addition d'eau, il y a reprécipitation). Dans les alcalis concentrés. elle se dissout à l'ébullition avec une coloration rouge sang, et reprécipite par acidulation (ClH concentrée).

Analyses. — I. Subst., 0,00235 g.; CO^2, 0,00423 g.; H^2O, 0,00062 g. — Tr. : C 0/0, 49,08; H 0/0, 2,92. — Calc. pour $C^{13}H^7O^4N^2Br$: C 0/0, 48,90 ; H 0/0, 2,19. — II. Subst., 0,00452 g. ; N^2, 0,38 cm³ à 23° sous 742 mm. — Tr. : N 0/0, 9.27. — III. Subst., 0,00530 g. ; N^2, 0,415 cm³ à 23° sous 741 mm. — Tr. : 8,63. — Calc. : N 0/0, 8,77.

La solution dans le bromobenzène contient la substance fusible à 105°.

Nitro-3-bromo-6 C-diméthylaniline-acridine (VII) ($C^{21}H^{16}O^2N^3Br$).

Préparation analogue aux précédentes. F. 220°. Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune brune. Difficilement soluble dans le benzène. Peu soluble dans l'alcool éthylique à froid, très soluble à chaud avec une coloration rouge.

Analyses. — I. Subst., 0,00378 g.; N^2, 0,34 cm³ à 24° sous 739 mm. — II. Subst., 0,00371 g.; N^2, 0,35 cm³ à 22° sous 720 mm. — Tr. : N 0/0, 9,86 et 10,13. — Calc. pour $C^{21}H^{16}O^2N^3Br$: N 0/0, 9,95.

Chloro-2-N-oxo-p-tolylanthranile (VIII) ($C^{14}H^{10}O^2NCl$).

On fait la synthèse à partir de 2 g. de chloro-5-nitro-2-benzaldéhyde, 20 cm³ de toluène et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et on procède comme pour les synthèses des acridones précédentes.

La solution sulfurique versée dans une grande quantité d'eau (environ 2 litres) précipite en grande quantité une substance visqueuse noire et une petite portion floconneuse, plus claire. On laisse le tout dans l'eau pendant 12 heures afin que la substance visqueuse prenne une certaine consistance floconneuse, qui permette une filtration aisée. On la purifie en la dissolvant dans l'alcool à 95 0/0 et la précipitant ensuite par addition d'eau.

On a constaté que la substance qui se dépose sous forme visqueuse et celle qui se dépose en flocons plus clairs sont en réalité identiques et se différencient seulement par leur degré de pureté.

La substance pure se présente sous la forme d'une poudre jaune fusible à plus de 300° avec préalable ramollissement. Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une intense fluorescence verte.

Difficilement soluble dans l'alcool éthylique à chaud, mais ne précipitant plus que par addition d'eau quand elle a été mise en solution.

La solution alcoolique est colorée en jaune foncé et devient rouge sang en présence de quelques gouttes d'alcalis. Soluble dans les alcalis à l'ébullition. L'addition d'acide chlorhydrique provoque la précipitation d'une substance jaune, floconneuse.

Analyses. — I. Subst., 0,01208 g.; CO^2, 0,02855 g.; H^2O, 0,00456 g. — Tr. : C 0/0, 64,48; H 0/0, 4,18. — II. Subst., 0,00484 g.; H^2O, 0,00216 g. — Tr. : C 0/0, 64,78; H 0/0, 4,95. — Calc. pour $C^{14}H^{10}O^2NCl$: C 0/0, 64,74; H 0/0, 3,85. — III. Subst., 0,00363 g.; N^2, 0,17 cm³ à 18° sous 738 mm. — Tr. : N 0/0, 5,22. — IV. Subst., 0,00344 g.; N^2, 0,16 cm³ à 19° sous 738 mm. — Tr. : N 0/0, 5,22. — Calc. : N 0/0, 5,39.

La solution toluénique concentrée laisse déposer la substance fusible à 105°.

Chloro-2-méthyl-6-acridone (IX) ($C^{14}H^{10}ONCl$).

On effectue la réduction du chloro-2-N-oxy-*p*-tolyl-anthrauile (VIII) en procédant exactement comme dans le cas de la chloro-2-acridone (1) avec la seule différence qu'au lieu d'extraire la masse brute à l'aide d'acide sulfurique concentré, on l'extrait à l'aide d'alcool éthylique à 96° et la précipite ensuite avec de l'eau.

La substance pure est une poudre brune qui s'altère à 200° sans avoir un point de fusion net, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une intense fluorescence verte; difficilement soluble dans l'alcool à froid, plus soluble à chaud, elle se dépose quand on ajoute de l'eau. Sa solution alcoolique est rouge. Elle est soluble dans les alcalis à chaud, surtout en présence d'alcool étbylique.

Analyse. — Subst., 0,00679 g.; N^2, 0,35 cm³ à 19° sous 730 mm. — Tr. : N 0/0, 5,37. — Calc. pour $C^{14}H^{10}ONCl$: N 0/0, 5,74.

Chloro-2-méthyl-6 C-diméthylaniline-acridine (X) ($C^{22}H^{19}N^2Cl$).

Synthèse analogue aux acridines précédentes. Le produit brut est une substance visqueuse, noire qui par extraction avec du benzène laisse déposer la substance F. 261° possédant la formule brute $C^8H^9O^2N$ (1).

La solution benzénique traitée avec la benzine laisse déposer une substance amorphe, noire très impure. Nous n'avons pas réussi à obtenir une substance parfaitement pure.

On obtient aussi de petites quantités d'autres substances amorphes, dont la constitution n'a pas été déterminée.

(Institut de chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 42. — Le mécanisme de formation des acridones par la condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques (IV) (1). Réponse aux objections de Kurt Lehmstedt; par IOAN TANASESCU.

(10.1.1933.)

Dans deux mémoires successifs, intitulés *Sur les acridines*, Kurt Lehmstedt étudie des méthodes synthétiques et le mécanisme de formation des acridones par condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques, sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

Cette synthèse a été effectuée par nous depuis plusieurs années (2) et a été mentionnée dans les traités classiques de chimie organique (3).

Dans un premier mémoire, intitulé : *Sur une synthèse simple de l'acridone et des acridones 3-substituées* (4), Kurt Lehmstedt, probablement sans avoir connaissance de notre mémoire (2), expose une série d'observations dont nous revendiquons la priorité.

C'est ainsi que la condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes, dans ces conditions, avec les hydrocarbures aryliques halogénés (chloro-, bromo- ou iodobenzène) a été effectuée pour la première fois par moi (2) en étudiant en même temps les acridones 3-substituées obtenues.

Dans ce mémoire (2) nous avons montré qu'avec le nitrobenzène. l'acide benzoïque, etc., la condensation ne réussit pas et qu'avec les amines on obtient des substances d'une autre structure (5).

Il en résulte que l'affirmation de Kurt Lehmstedt que, jusqu'à l'apparition de son mémoire (4), il n'y avait d'autres méthodes de synthèses des acridones 3-substituées que celle d'Ullmann (6) n'est pas exacte.

Kurt Lehmstedt discute également dans ce mémoire (4) la structure d'une substance obtenue par nous par condensation du chloro 5-nitro 2-benzaldéhyde avec le benzène, sous l'action de l'acide sulfurique concentré (7), et à laquelle — vu son comportement physico-chimique — nous avons attribué la structure d'un chloro-2-N-oxo-phénylanthranile (I).

Par raison d'analogie avec les résultats obtenus par Kliegl (8) et en s'appuyant sur quelques réactions de notre substance — solu-

(1) Voir la note III, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. **53**, p. 372.

(2) I. Tanasescu, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. **41**, p. 528, et D. R. P. 494821.

(3) Richter-Anschütz, 1931, vol. III, p. 259.

(4) Kurt Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. **65**, p. 834.

(5) Note. On obtient les bases de Schiff correspondantes. Voir aussi I. Tanasescu et A. Silberg, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 1357.

(6) Ullmann, *Ann. der Ch.*, 1907, t. **355**, p. 339. Voir aussi *Ann. der Ch.*, 1910, t. **371**, p. 388.

(7) I. Tanasescu et M Macarovici, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. **49**, p. 1925.

(8) Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1914, t. **47**, p. 1629.

(I) Cl, $C-C^6H^5$, O, N, O

(II) Cl, CO, N, OH

bilité dans les alcalis et obtention de l'acridone par réduction — Kurt Lebmstedt lui attribue la structure d'une chloro 2-N-hydroxy-acridone (II).

Nous observerons qu'en plus des formules (I) et (II), deux autres formules (III) et (IV) sont encore possibles :

(III) OH, Cl, C, N, O

(IV) Cl, CO, $N-C^6H^5$, O

Nous avons exclu les structures (II) et (III) parce que la substance n'est pas méthylable à l'aide du diazométhane et surtout parce qu'elle n'accuse pas d'hydrogène mobile à l'aide de la méthode de Zerevitinoff. Par dissolution dans les alcalis (à l'ébullition) la substance est méthylable à l'aide du sulfate de méthyle et acylable. Mais dans ces conditions, nous sommes autorisés d'admettre de profondes modifications dans la structure de la substance. C'est pourquoi, il ne nous est pas possible de nous prononcer d'une manière définitive sur la structure de cette substance, avant de finir les recherches que nous avons entreprises dans cette direction.

Dans un deuxième mémoire, intitulé ; *Le vrai mécanisme de la synthèse des nitro 3-acridones d'après I. Tanasescu* (9), Kurt Lehmsted discute le mécanisme de la synthèse des acridones d'après notre méthode.

En ce qui concerne ce mécanisme, nous avons publié un mémoire expressément intitulé : *Sur le mécanisme de formation des acridones dans la condensation des o-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques* (7). Au lieu de discuter le mécanisme donné par nous dans ce mémoire (7), Kurt Lehmstedt considère notre premier essai d'interprétation (2). Il va sans dire que ce premier mécanisme (2) nous a paru insoutenable du moment que nous avons exposé une nouvelle interprétation (7) complètement différente de la première. C'est pourquoi la critique de Kurt Lehmstedt est mal fondée.

Quant au mécanisme donné par Kurt Lehmstedt à cette réaction

(9) Kurt Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 999.

dans le cas de la condensation dn chloro 5-nitro 2-benzaldéhyde, il est le suivant :

$$C^6H^5Cl + (O^2N)(NO^2)C^6H^3\text{—}COH \xrightarrow[-H^2O,O]{} C^6H^3(NO^2)<\overset{C(C^6H^4Cl)}{\underset{N}{}}>O \xrightarrow[NO^3H]{\text{Isomérisation}} Cl\text{—}C^6H^3<\overset{CO}{\underset{NH}{}}>C^6H^3\text{—}NO^2$$

Nous observons que ce mécanisme donné par Kurt Lehmstedt est précisément le mécanisme donné par nous depuis longtemps (7) avec la seule différence qu'il est beaucoup plus incomplet. En effet la question la plus difficile à expliquer dans cette synthèse est la formation des phénylanthraniles. Or, précisément la formation des phénylanthraniles nous semble être un point d'appui pour notre hypothèse de la tautomérie de l'*o*-nitrobenzaldéhyde. Tandis que Kurt Lehmstedt pour expliquer la formation de ces substances se contente de l'équation stœchiométrique de Kliegl (10) :

$$C^6H^6 + C^6H^4<^{CHO}_{NO^2} = C^6H^4<\overset{C-C^6H^5}{\underset{N}{}}>O + H^2O + O$$

Nous avons tenté d'expliquer d'une manière plus intime cette réaction, en admettant la formation comme phase intermédiaire (isolable dans le cas du chloro 5-nitro 2-benzaldéhyde) d'un N-oxo-phénylanthranile du type (I), à partir de la forme tautomère des o-nitrobenzaldéhydes. Les phénylanthraniles prennent naissance par la réduction de ces substances. Quant au mécanisme de réduction, nous l'avons exposé dans deux mémoires antérieurs (11).

La formation des phénylanthraniles dans le cas de la condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, a été démontrée par Kliegl (10). Dans le cas du 2.4-dinitrobenzaldéhyde, nous avons réussi aussi à isoler et à identifier le nitro 3-phénylanthranile (V), substance qui fond à 172° et dont l'étude fera l'objet d'un prochain mémoire.

L'isomérisation des phénylanthraniles dans les acridones cor-

(10) A. Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, t. 41, p. 1846.

(11) I. Tanasescu et M. Macarovici, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1299; *idem*, 1933, t. 53

(V) $C—C^6H^5$ O O^2N N

respondantes se fait sous l'action des vapeurs nitreuses mises en liberté par les nitrobenzaldéhydes. Quant à la mise en liberté des vapeurs nitreuses par les nitrobenzaldéhydes (et en général par les dérivés polynitrés) cette question a été étudiée dans mon laboratoire et a fait l'objet de plusieurs mémoires (12).

Il nous semble donc étrange que Kurt Lehmstedt affirme que nous ne nous sommes pas rendu compte de l'importance des phénylanthraniles comme phase intermédiaire dans la formation des acridones.

Quant au fait que, par condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec le fluorobenzène, il se dégage de l'acide fluorhydrique, cette observation nous semble très intéressante mais elle ne prouve pas d'une manière irréfutable la mise en liberté d'oxygène dans cette réaction.

En ce qui concerne les quelques erreurs que nous avons faites dans nos mémoires antérieurs — quoique sans importance pour le mécanisme discuté — nous les avons en partie déjà corrigées dans le mémoire précédent (11).

En effet, le point de fusion de la nitro-3 C-diméthylaniline-acridine est de 255° et non de 225° (13). Quant à la couleur de cette substance, elle est en effet orange, mais assez souvent nous l'avons obtenue colorée en rouge brique, quoique le point de fusion est toujours 255°. Cette coloration est probablement causée par les impuretés.

Dans le même mémoire (11) nous avons montré que le 2.4-dinitrobenzaldéhyde engendre avec le toluène, la méthyl 3-nitro 6-acridone.

En ce qui concerne le fait que les nitrobenzaldéhydes ne se condensent pas avec le nitrobenzène, l'acide benzoïque, etc., cela nous semble être une question trop difficile à résoudre avec les données actuelles. En tout cas on ne peut pas se baser sur la mobilité des hydrogènes, car précisément le nitrobenzène qui a un hydrogène mobile, décelable à l'aide de la méthode de Zerevitinoff (14), n'est pas susceptible de se condenser. Nous sommes tentés d'admettre que dans ce cas il s'agit plutôt d'une question de polarité.

(Institut de chimie de l'Université de Cluj. Roumanie).

(12) St. SECAREANU, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 64, p. 837; *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 41, p. 591.

(13) Nous avons confondu par inadvertance 252 (point de fusion trouvé par nous d'abord) et 225.

(14) R. FOTHERGILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 41, p. 1497. — I. TANASESCU, *Bull., Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 1117.

N° 43. — Étude de l'action inhibitrice de certaine ions aur la fluoreacence de l'ion uranyle et de aea appliçationa à l'analyse chimique minérale; par MM. VOLMAR et MATHIS.

(1.2.1933.)

Les auteurs ont étudié l'influence inhibitrice de divers ions sur la fluorescence de l'ion uranyle et pour tous ceux qui se sont montrés actifs, c'est-à-dire ont fait disparaître la luminescence, ils ont déterminé la *concentration limite*, quantité minimum nécessaire pour provoquer l'extinction d'une quantité connue de sulfate ou de nitrate d'uranyle.

La grande sensibilité du phénomène permet de l'utiliser comme méthode d'analyse très précise.

Au cours de ces dernières années, un grand nombre de chimistes ont cherché à utiliser les phénomènes de fluorescence en analyse chimique : Bayle et Fabre (1) les ont appliqués à l'identification de certains médicaments, van Ledden et Hulsebosch (2) les ont utilisés pour la diagnose des taches de divers liquides de l'organisme; Bretin et Leulier (3) pour l'identification des diverses drogues végétales; Meunier et Bonnet (4) pour l'examen des extraits tannants végétaux; Robl (5) pour la recherche d'impuretés non décelables par voie chimique dans certains produits minéraux, non fluorescents par eux-mêmes ; Marcellet (6) et Volmar (7) pour l'identification des principales huiles végétales et la caractérisation dans une huile de fruit (olives) des traces d'huile de graines ; Derrien et Turchini (8) pour des recherches anatomiques et histologiques ; Nogier (9) pour l'étude des eaux minérales ; Policard (10) pour l'examen histologique de l'ovaire humain, enfin plus récemment Popp (11) en Allemagne et M. Volmar (12) en France ont montré la généralisation possible de ces méthodes dans l'analyse des matières alimentaires. Ces examens à la lumière de Wood sont presque uniquement qualitatifs et se prêtent rarement à des déterminations quantitatives, l'intensité de la fluorescence d'un mélange n'étant pas, en général, ainsi que l'a montré J. Perrin (13) proportionnelle à sa teneur en substance active. An point de vue quantitatif, on ne peut guère citer que la méthode spectrophotométrique de titrage des corps fluorescents de MM. Bayle, Fabre et George (14) et la méthode très précise d'analyse volumétrique au moyen des indicateurs fluorescents, notamment l'ombelliférone récemment décrite et mise au point par M. Volmar et ses élèves (15).

Au cours de ses recherches sur la variation de la luminescence de diverses substances fluorescentes en fonction du p_H du milieu, M. Volmar (16) a eu l'occasion de constater que :

1° Le sulfate, le nitrate, l'acétate d'uranyle présentent pour des p_H très acides une belle fluorescence verte, qui disparaît assez brus-

quement pour un p_H voisin de la neutralité, virage suivi de la précipitation de l'hydrate d'uranyle ;

2° Le chlorure, le bromure d'uranyle ne sont pas luminescents, même pour des p_H très acides, la présence d'ions halogènes empêchent ainsi que l'a montré F. Perrin (17) la fluorescnce de l'ion UO^2.

Aussi les sels d'uranyle ne sont-ils pas utilisables en analyse chimique comme indicateurs fluorescents, leur luminescence étant fortement réduite et même supprimée par la présence d'ions étrangers qui se comportent comme de véritables poisons de la fluorescence.

Devant ces résultats, nous nous sommes proposé d'étudier de plus près cette influence de certains ions sur la fluorescence de l'ion UO^2 et de déterminer pour chacun d'eux la quantité minimum nécessaire pour provoquer l'extinction complète de la fluorescence d'une quantité connue de sulfate ou de nitrate d'uranyle.

La grande sensibilité du phénomène nous faisait prévoir, ce que nos recherches ont permis de confirmer, la possibilité de baser sur cette extinction une méthode d'analyse chimique extrêmement précise et susceptible d'une utilisation avantageuse en analyse chimique.

Sources d'ultra-violets employées.

Dans la première partie de nos recherches, nous avons utilisé, comme source d'ultra-violets une lampe de Westinghouse à vapeur de mercure, en quartz, type Silica, de 2.500 bougies, à allumage par basculement. La lampe était placée dans une caisse étanche, munie d'un écran de Wood ; le rayonnement ainsi filtré ne renfermait plus que des radiations de longueur d'onde voisines de 3.500 Å. Dans la deuxième partie de nos recherches nous avons eu à notre disposition un appareillage plus parfait constitué par un brûleur Henry George, rempli d'un gaz inerte (argon) sous une pression de 50 cm de mercure à allumage automatique et placé au centre d'un réflecteur étanche en aluminium, ayant la forme d'une cloche sur laquelle s'adapte un écran de Wood.

Réactif et mode opératoire.

Nous avons utilisé la technique indiquée par M. Volmar (18). Nous avons employé dans ce but le réactif suivant qui, sous la lumière de Wood, a présenté une activité suffisamment intense :

Nitrate d'uranyle	6,0 g.
Acide sulfurique $n/10$...........	50 cm^3
Eau distillée bouillie............	150 cm^3

10 cm^3 de réactif ont été placés dans un vase en quartz en verre très mince, largement irradié par les rayons émis par une lampe de Westinghouse en quartz, munie de son écran de Wood, et on y fait tomber goutte à goutte, au moyen d'une burette, des solutions diluées d'ions à l'état de sels alcalins, jusqu'à disparition de la fluorescence verte.

Comme appareil de mesure nous nous sommes servis soit d'une burette, graduée en dixièmes ou en centièmes de centimètre cube, soit d'un compte-gouttes, donnant 20 gouttes par centimètre cube. Dans la plupart des cas nous avons adopté le compte-gouttes, facile à manier devant l'écran de Wood, la précision du dosage n'en est pas amoindrie, étant donnée la faible quantité de substance contenue dans une goutte de solution fortement diluée.

Etude qualitative de l'action des principaux ions sur la fluorescence du nitrate d'uranyle.

En opérant comme il a été dit précédemment nous avons pu classer les différents ions en deux groupes : les inactifs et les actifs, qui suppriment la fluorescence, à une dose plus ou moins élevée.

1° Tous lea cations suivants se sont montrés inactifs.

Na	K	Li	NH^4	Ca
Ba	Zn	Mg	Al	Fe
Bi	Pb	Cu	Hg	

Un seul métal, parmi ceux que nous avons étudiés, fait exception à la règle, c'est l'argent. La nature du métal contenu dans un sel est donc sans influence sur le phénomène d'extinction de la fluorescence ; ce sel n'agira que par son anion ; mais néanmoins uous avons pris dans presque tous les cas, pour l'étude des anions, le sel de potassium dont nous avons fait une solution au millième.

2° Les anions suivants se sont montrés inactifs :

Fluorure	Chlorate	Bromate	Iodate
Cyanure	Azotate	Sulfate	Sulfite
Phosphate	Arséniate	Formiate	Acétate
Oxalate	Tartrate	Citrate	Borate
Palmitate			

Les solutions mêmes concentrées de ces sels n'éteignent pas la fluorescence du nitrate d'uranyle ; s'il y a extinction elle ne peut être due qu'au fait que la solution renferme une trace d'impureté active. Les autres anions essayés se sont montrés actifs, nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus au cours de ces essais :

Sels utilisés	Ions actifs	Nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence de 10 cm³ de réactif
Chlorure do potassium	Cl^-	28
Bromure de potassium	Br^-	3
Iodure de potassium	I^-	2
Sulfocyanure de potassium	$(SCN)^-$	4
Ferrocyanure de potassium	$[Fe(CN)^6]^{----}$	6
Ferricyanure de potassium	$[Fe(CN)^6]^{---}$	17
Nitrite de potassium	$[NO^2]^-$	39
Sulfure de potassium	S^{--}	8
Hyposulfite de sodium	$(S^2O^3)^{--}$	21
Chromate de potassium	(CrO^4)	20
Bichromate de potassium	$(Cr^2O^7)^-$	4
Permanganate de potassium	$(MnO^4)^-$	13
Arsenite de potassium	$(AsO^3)^{---}$	7
Salicylate de potassium	$(HO.C^6H^4COO)^-$	28

Nous avons également recherché si cette toxicité des ions actifs était influencée par la concentration en ions uranyie, par des variations limitées de p_H ou par la température, du moins dans l'intervalle restreint des températures auxquelles on peut opérer.

Ces influences se sont montrées pratiquement sans effet sur les résultats, par suite ceux-ci sont constants et spécifiques de l'ion employé.

Etude quantitative de l'action des ions actifs sur la fluorescence du nitrate d'uranyle.

a) *Iodures.* — Nous avons choisi un ion particulièrement actif, l'ion I^- ; nous avons opéré sur l'iodure de potassium, dont nous avons fait une solution $n/10$. Par dilutions successives nous avons obtenu les solutions de titres inférieurs nécessaires pour déterminer la quantité minimum d'iodure nécessaire pour provoquer l'extinction de la fluorescence de 10 cm³ de réactif.

Nous sommes ainsi arrivés aux résultats réunis dans le tableau suivant.

Titre de la solution	Poids d'iode exprimé en mg. 0/0	Nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence de 10 cm³ de réactif uranique	Les gouttes sont exprimées en cm³	Quantité d'iode ajoutée, exprimée en 1/1000 de mg.
$n/20$	634,6000	—	0,04	0,25384
$n/40$	317,3000	—	0,08	0,25384
$n/50$	253,8400	2	0,10	0,25384
$n/75$	169,2260	3	0,15	0,25384
$n/100$	126,9200	4	0,20	0,25384
$n/150$	84,6130	6	0,30	0,25344
$n/200$	63,4600	8	0,40	0,25384
$n/300$	42,3060	14	0,70	0,29614
$n/400$	31,7300	20	1,00	0,31730
$n/500$	25,3840	27	1,35	0,34268
$n/750$	16,9220	41	2,05	0,34690
$n/1000$	12,6920	62	3,10	0,39345
$n/1250$	11,5360	78	3,90	0,44990
$n/1500$	8,4613	104	5,20	0,44998
$n/1750$	7,2525	125	6,25	0,45328
$n/2000$	6,3460	153	9,15	0,58065
$n/2500$	5,0768	260	13,00	0,65998
$n/3000$	4,2306	inactif	—	—

En examinant ce tableau nous remarquons qu'il n'y a pas proportionnalité entre le titre de la solution employée et le nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence. La relation qui lie ces deux grandeurs n'est pas simple ; pour mieux mettre sa nature en évidence nous avons transformé le tableau précédent en graphique : sur l'axe des abscisses nous avons porté le titre de la solution et sur celui des ordonnées le nombre de gouttes employées. La courbe obtenue en joignant les différents points trouvés a nettement une allure hyperbolique (voir ci-contre).

Nous avons vérifié que le métal du sel employé n'avait aucune influence sur la réaction. Nous avons utilisé les principaux iodures solubles en prenant des solutions de même titre $n/100$ et nous avons pu conclure que c'est bien uniquement l'anion I^- qui agit et se comporte comme s'il était seul.

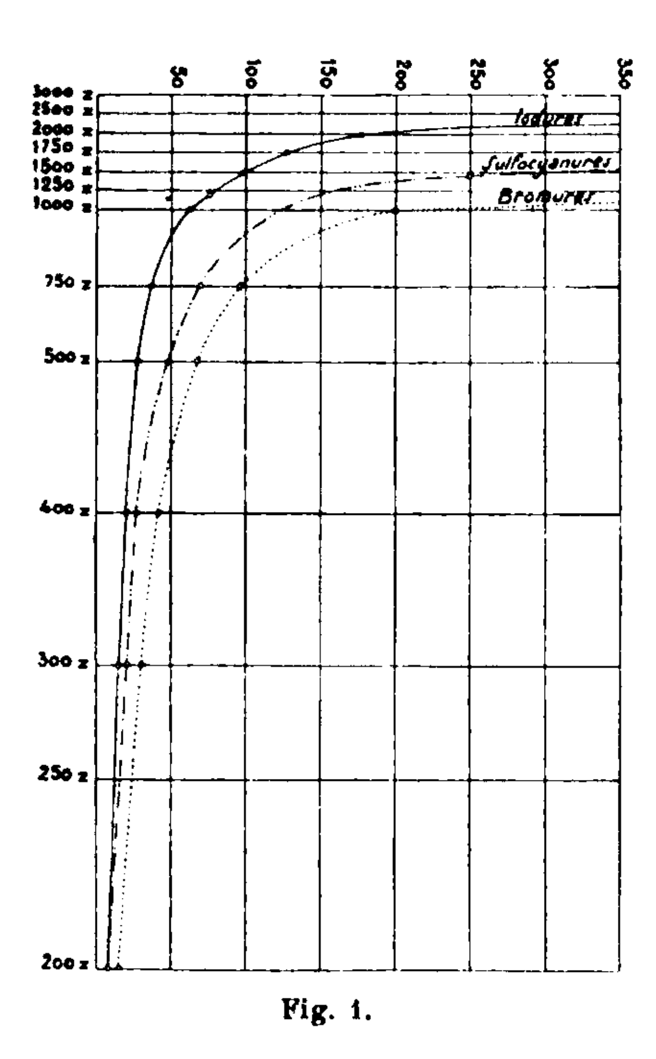


Fig. 1.

b) *Bromures et chlorures.* — Nous avons opéré sur des solutions de concentrations décroissantes de bromure et de chlorure de potassium. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les deux tableaux suivants :

Bromures.

Titre de la solution	Titre exprimé en mg. de bromure 0/0	Nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence de 10 cm³ de réactif	Les gouttes sont exprimées en cm³	Quantité de bromure en 1/1000 de mg. ajoutés
n/10	799,200	—	0,03	0,23976
n/20	399,600	—	0,06	0,23976
n/40	199,800	—	0,12	0,23976
n/50	159,840	3	0,15	0,23976
n/75	106,560	5	0,225	0,23976
n/100	79,920	6	0,30	0,23976
n/150	53,280	9	0,45	0,23976
n/200	39,960	15	0,75	0,29970
n/300	26,640	27	1,35	0,35964
n/400	19,980	41	2,10	0,41958
n/500	15,984	65	3,25	0.50748
n/750	10,656	98	4,90	0,52214
n/1000	7,992	202	10,10	0,80719
n/1250	6,3936	inactif		

Chlorures.

Titre de la solution	Titre exprimé en mg. de chlorure 0/0	Nombre de gouttes nécessaires pour supprimer la fluorescence de 10 cm³ de réactif	Les gouttes sont exprimées en cm³	Quantité de chlorure ajoutée, exprimée en 1/1000 de mg.
n/10	354,60	3	0,15	0,53190
n/20	177,30	9	0,45	0,70785
n/40	88,65	31	1,55	1,37407
n/50	70,92	52	2,60	1,84392
n/75	47,28	inactif	—	—

Les courbes correspondantes ont la même allure hyperbolique que celles des iodures, mais sont plus ou moins décalées vers la droite de l'axe des abscisses (concentrations élevées).

Il est intéressant de remarquer que, parmi les halogènes, les iodures sont les plus actifs, puis viennent les bromures, les chlorures et enfin les fluorures qui, même à dose massive, sont inactifs. *La toxicité des halogènes augmente donc régulièrement avec leurs poids atomiques.*

c) *Anions divers.* — Nous avons étudié successivement et de la même manière les différents ions actifs : SCN, CrO^4, AsO^3, NO^2, S^2O^3 et les ions ferrocyanhydriques et ferricyanhydriques.

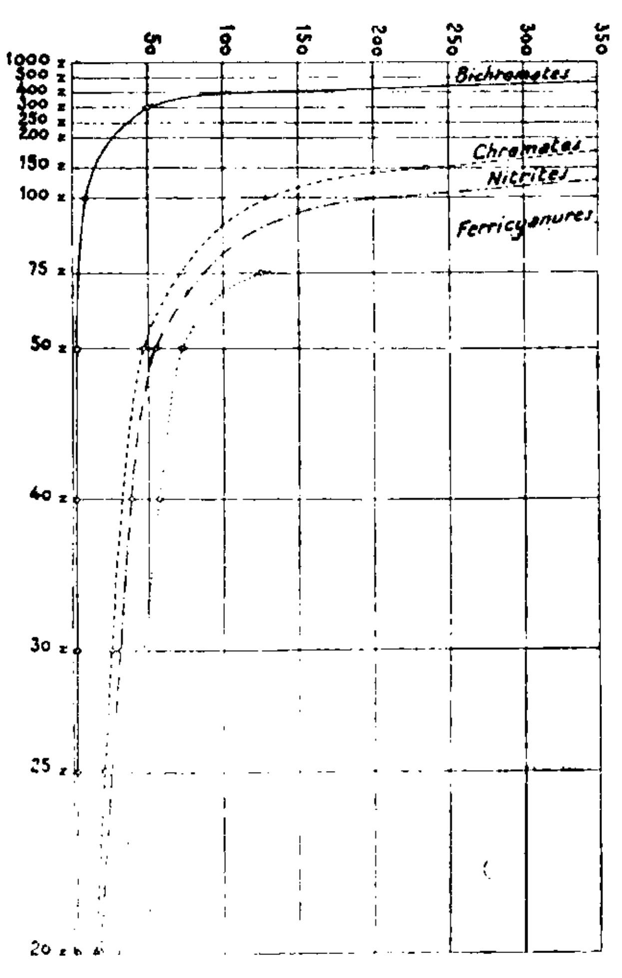


Fig. 2.

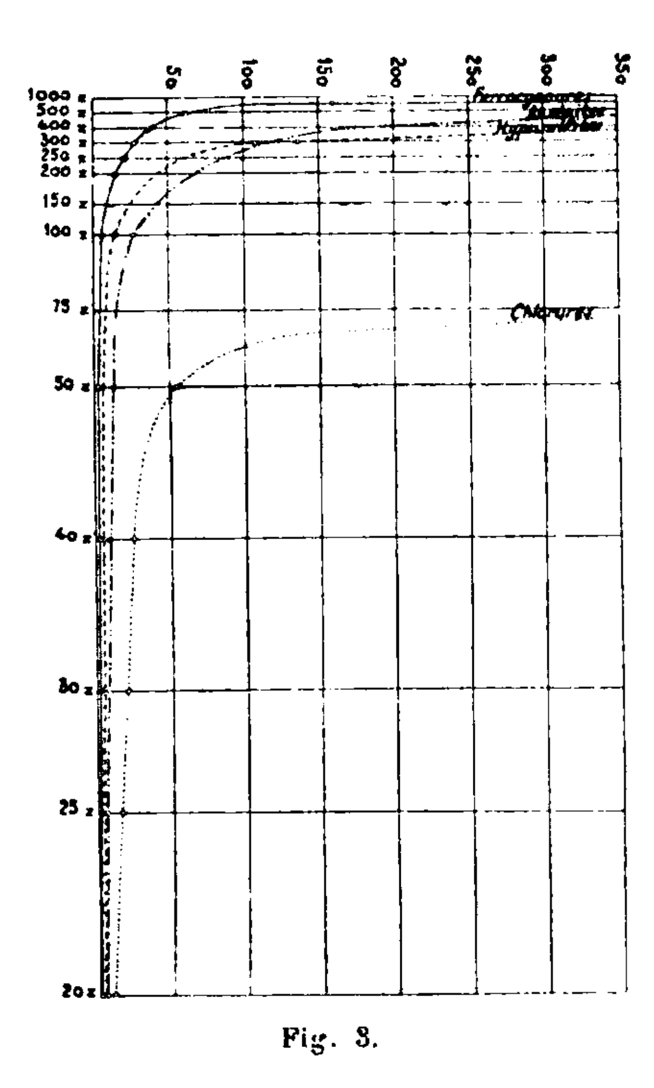


Fig. 3.

Les courbes obtenues ont toutes la même allure hyperbolique que celles relatives aux halogènes. Nous avons pu en conclure que la toxicité des ions actifs, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour supprimer la fluorescence d'un volume déterminé de réactif uranique est spécifique de l'ion étudié, mais varie dans une certaine mesure avec sa concentration, elle diminue avec la dilution sans qu'il y ait proportionnalité entre les deux grandeurs ; les courbes correspondantes de variation ont toutes une allure hyperbolique. Pour une certaine dilution caractéristique de chaque ion, que nous appellerons *concentration limite*, cette activité disparaît.

Dans le tableau suivant nous avons réuni les concentrations limites relatives aux divers ions étudiés.

Pour les iodures elle serait à.............	n/2000
Pour les sulfocyanures elle serait à	n/1750
Pour les bromures elle serait à	n/1250
Pour les ferrocyanures elle serait à......	n/1000
Pour les bichromates elle serait à........	n/500
Pour les arsénites elle serait à..........	n/500
Pour les hyposulfites elle serait à........	n/400
Pour les chromates elle serait à	n/200
Pour les nitrites elle serait à	n/150
Pour les ferricyanures elle serait à.......	n/100
Pour les chlorures elle serait à...........	n/75

Le phénomène est d'une grande sensibilité et se rapproche de l'extinction des raies ultimes en analyse spectrale et comme elle, il est susceptible d'être utilisé pour le dosage des ions actifs, et constitue pour eux une méthode très précise de titrage.

d) Mélange d'ions actifs. — Nous avons recherché ensuite l'influence de la présence dans la solution d'un autre ion actif, et dans ce but, nous avons étudié quelques mélanges binaires d'ions actifs : nous avons constaté que dans tous les cas c'est le sel le plus toxique qui agit et qu'il agit comme s'il était seul. Si nous faisons un tableau des différents ions étudiés par ordre de toxicité décroissante, il résulte de ce qui précède qu'il est *possible par notre méthode de doser directement chacun d'eux en présence de ceux qui sont moins actifs*.

En modifiant les échelles des courbes obtenues, et en les rapportant non plus à la concentration moléculaire mais à la concentration en poids, on peut faire rapidement et en série des dosages très exacts; une simple lecture nous indiquera directement la concentration de la solution.

Les résultats pratiques auxquels nous sommes parvenus au cours de ces recherches feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

Bibliographie.

(1) Bayle et Fabre, *J. Pharm. et Ch.*, (7), t. **29**, p. 536.
(2) Van Ledden et Hulsebosch, *Arch. Kriminologie*, t. **78**, fasc. 1.
(3) Bretin et Leulier, *Bull. Soc. Pharm.*, t. **31**, p. 630.
(4) Meunier et Bonnet, *C. R.*, t. **180**, p. 2038 et **181**, p. 465.
(5) Roel, *Z. angew. Chem.*, t. **39**, p. 608.
(6) Marcellet, *C. R.*, **189**, p. 1120 et 1552.
(7) Volmar, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **39**, p. 368.
(8) Derrien et Turchini, *C. R.*, Assoc. des Anatomistes. 20e réunion. Turin, 6 avril 1925.
(9) Nogier, *Soc. Nat. de Médecine de Lyon*, 21 janvier 1925.
(10) Policard, *C. R.*, t. **179**, p. 1287.
(11) Popp, *Untersuchung der Nahrungsmitteln*, t. **52**, p. 165.
(12) Volmar, *J. Ph. et Ch.* (8), t. **5**, p. 485.
(13) J. Perrin, Note sur ses travaux scientifiques. Paris 1923, p. 73.
(14) Bayle, Fabre et George, *Chimie et Industrie*, t. **17**, p. 179.
(15) Volmar, *C. R.*, du 8e Congrès Chimie Industrielle, Strasbourg. juillet 1928.
(16) Volmar, *Arch. Phys. Biol.*, t. **6**, p. 67.
(17) Fr. Perrin, *C. R.*, t. **181**, p. 929.
(18) Volmar, *Arch. Phys. Biol.*, t. **6**, p. 66

N° 44. — Effet Raman dans les composés terpéniques. IV. Sur les terpinènes et le terpinolène;

par MM. G. DUPONT, J. LÉVY et Mlle MAROT.

(2.2.1933.)

Dans une précédente note (1) relative à l'isomérisation sulfurique du pinène, en conjuguant la méthode chimique et la méthode spectroscopique il a été montré que, parmi ces produits d'isomérisation, se trouvaient les terpinènes α et γ et, en beaucoup moins fortes proportions, le terpinolène. Nous avons pu également établir les spectres de ces corps.

La chimie de ces carbures reste assez obscure parce que, d'une part ils donnent difficilement des dérivés caractéristiques et que, d'autre part, leurs procédés de préparation conduisent le plus souvent à des mélanges complexes difficiles à résoudre par les seules méthodes chimiques.

Nous avons jugé intéressant de reprendre l'étude de ces mélanges qualifiés terpinènes ou terpinolène, à l'aide de l'analyse spectrale.

1. *Les produits de déshydratation du terpinéol.*

Nous avons, en premier lieu, étudié les produits donnés par la déshydratation du terpinéol.

a) *Déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux* : Nous avons d'abord utilisé un agent de déshydratation particulièrement doux, l'acide oxalique en solution aqueuse (2). 6 litres de terpinéol industriel ont été traités par 2 kg. d'acide oxalique et 3 litres d'eau, pendant 4 heures vers 100°.

Une bonne distillation a permis de séparer les produits légers du terpinéol non attaqué.

Ce mélange léger brut (5 l.) a été traité, suivant une méthode précédemment signalée (3), par une solution aqueuse d'acide ferrocyanhydrique de façon à précipiter sous forme de combinaisons moléculaires, les oxydes internes qui ont pu se former dans la déshydratation. De la combinaison solide ainsi obtenue nous avons, par l'action de la soude, séparé environ 2 litres d'un produit qui s'est montré être du cinéol-1.4 assez pur. La déshydratation du terpinéol dans ces conditions donne donc environ 40 0/0 de cinéol-1.4.

Le produit, ainsi débarrassé de cinéol-1.4, a été soumis à une rectification méthodique à la colonne de 2 m. Les caractères physiques des diverses fractions sont indiqués dans les courbes de

(1) G. Dupont et R. Gachard, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1579.

(2) Wallach et Kerckhoff, *Lieb. Ann. Chem.*, 1893, t. 275, p. 108. — Baeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 448.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 51, p. 727.

TABLEAU I.

Produits de déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux raies Raman principales des diverses fractions.

Fraction 6			Fraction 13			Fraction 22			Fraction 29			Fraction 31		
N (1)	I (1)	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à
420	f. 2		429	f. 3		429	f. 3		427	f. 3		432	an. 3	
454	f. 2											477	f. 3	
522	f. 1	dip.	522	f. 3	dip.									
												557	an. 2	
586	f. 1	α terpinène	579	f. 2	α terp.									
618	f. 1	α terpinène	648	f. 3	α terp.	645	f. 3	α terpin.				645	an.	γ terpinène.
			692	f. 2		725	n. 4	terpinol.	725	n. 6	terpinol.	729	n. 6	terpinol.
760	f. 6	α terp. dip.	754	an. 6	dip.	755	an. 3	dip.						
						768	an. 3		765	f. 3		766	an. 3	
801	f. 3	dip.	800	f. 4	dip.									
877	f. 5	α terp.	878–888	b. 5	α terp.									
			918	f. 2	dip.							961	f. 2	
						957	f. 2							
967	f. 2													
			1002	f. 2								988	f. 3	
1010	f. 2					1012	f. 2		1016	f. 2				
									1039	f. 2		1043	f. 3	
												1071	f. 2	
			1083	f. 2										
1114	f. 2	dip.	1115	f. 3	dip.	1114	f. 3	dip.	1115	f. 3		1112	f. 3	
1159	f. 2	dip.	1134	f. 3	dip.	1154	f. 3	dip.	1158	f. 2				
												1160	f. 2	
									1174	f. 2		1175	f. 1	
1207	f. 2		1210											
1233	f. 3	α terp.	1233–40	b. 2	α terp.	1229	n. 3	terpinol.	1227	f. 5	terpinolène	1227	an. 0	terpinol.
1292	b. 2		1292	f. 2		1292	f. 3	terpinol.	1292	f. 4	terpinol.	1297	an. 5	terpinol.
1300	b. 2		1310	f. 4										

TABLEAU I (*suite*).

Produits de déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux raies Raman principales des diverses fractions.

Fraction 6			Fraction 13			Fraction 22			Fraction 29			Fraction 31		
N (1)	I (1)	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à	N	I	attribuable à
						1327	f. 2	terpinol ?	1327	f. 3	terpinol.	1327	an. 5	terpinol.
			1334	f. 3										
1360	f. 4	α terp.	1365	f. 6	dip.	1364	f. 5	dip.	1364	f. 6	γ terpin.	1362	b. 7	γ terpin.
1378	f. 4	dip.	1379	f. 6	α-terpin.	1379	f. 5	γ terpin. ?	1382			1382		
1427	f. 10		1424	f. 10		1422	f. 8		1425	f. 6		1420	b. 10	b. commune
1450	f. 8		1456	f. 8	b. commune	1455	f. 7	b. commune	1450	f. 8	b. commune	1452		
1553	f. 3											1586	f. 2	
						1608	f. 2	α terpinène ?	1608	f. 6	U	1609	b. 4	U
1612	n. 12	α terp.	1612	an. 12	α terpin.									
1645	n. 3	dip.	1646	an. 8	dipent.	1641	f. 3	dip. ? γ terp. ?	1638	f. 8	γ terpinène	1642	f. 7	γ terpin.
1655	n. 2	?												
						1667	f. 6		1668	f. 10		1668	b. 10	terpinol.
1676	n. 4	dip.	1678	an. 10	dip.	1681	f. 6	terpinolène	1681	f. 8	terpinolène	1682		
			1700	an. 1	T	1700	an. 2	Const. T						
Constituants : α terpinène. dipentène.			α terpinène. dipentène. Const. T.			dipentène. terpinolène. Const. T.			γ terpinène. terpinolène dominant. Const. U.			γ terpinène. terpinolène dominant. Const. U.		

(1) N représente la fréquence Raman en nombre d'ondes par centimètre ; I, l'intensité en unités arbitraires ; n, indique une raie nette ; f, une raie floue ; b, une bande.

la *fig. 1*. Celles-ci indiquent très nettement deux paliers de températures correspondant à 2 zones, l'une à densités et indices faibles, l'autre à densités et indices plus élevés. Le produit comporte donc à première vue deux constituants principaux.

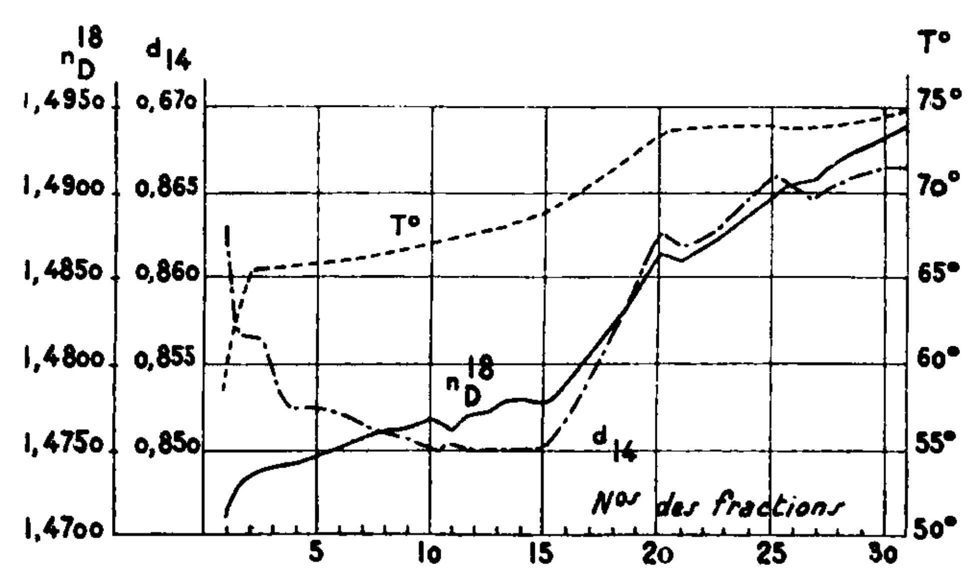


Fig. 1. — Déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux.

L'étude des spectres Raman a mis en évidence une constitution plus complexe. Nous indiquons, dans le tableau I, les spectres obtenus pour les fractions principales successives et l'identification des raies principales de ces spectres.

Dans la fraction 6 nous trouvons comme constituants de l'*α-terpinène* et un peu de dipentène.

Dans la fraction 13, *le dipentène* domine, mélangé d'α-terpinène. Les fractions du premier palier de distillation contiennent donc surtout de l'*α-terpinène* et du *dipentène* en quantités comparables.

Les fractions 22, 29 et 31 contiennent du γ-terpinène et du terpinolène, ce dernier paraissant dominer dans les dernières.

Le produit contient donc 4 constituants principaux en proportions voisines : α-terpinène, dipentène, γ-terpinène, terpinolène ; mais à côté des spectres de ces corps, on distingue des raies attribuables à d'autres constituants non saturés qui ne paraissent correspondre à aucun composé actuellement connu. Il en est ainsi de la raie 1700 que l'on trouve dans la fraction 22 et les fractions voisines. Nous avons déjà signalé l'existence de cette raie dans les spectres des produits d'isomérisation sulfurique du pinène (5) et nous l'avons attribuée à un corps terpénique désigné par la lettre T.

Nous trouvons également une raie 1608 qui correspond à un constituant déterminé (U) abondant particulièrement dans la fraction 29 et dans les voisines, et une raie 1586 pour la fraction 31.

En résumé la déshydratation du terpinéol commercial par l'acide oxalique aqueux donne naissance à un mélange terpénique contenant environ :

(5) *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1594.

Cinéol 1.4.	40 0/0
α-terpinène Dipentène γ-terpinène Terpinolène	en proportions comparables

Constituants T et U inconnus — en faibles quantités.

b). *Déshydratation du terpinéol par l'alumine.* — Pensant que la formation de terpinènes et de cinéol-1.4 à partir du terpinolène (qui doit normalement se produire par la déshydratation de l'α-terpinéol) pouvait être attribuée à l'action isomérisante de l'acide oxalique, nous avons cherché à obtenir cette déshydratation en milieu neutre, par l'action de l'alumine calcinée. La déshydratation du terpinéol s'obtient très facilement par simple chauffage à 180°. 1 kg. de terpinéol traité ainsi par 50 g. d'alumine a fourni 670 g. d'huiles distillant de 170 à 180° et ne contenant d'ailleurs que des traces de cinéol-1.4.

Ce liquide a été rectifié soigneusement en 10 fractions. Les caractéristiques des fractions obtenues sont portées sur les courbes de la *fig. 2*.

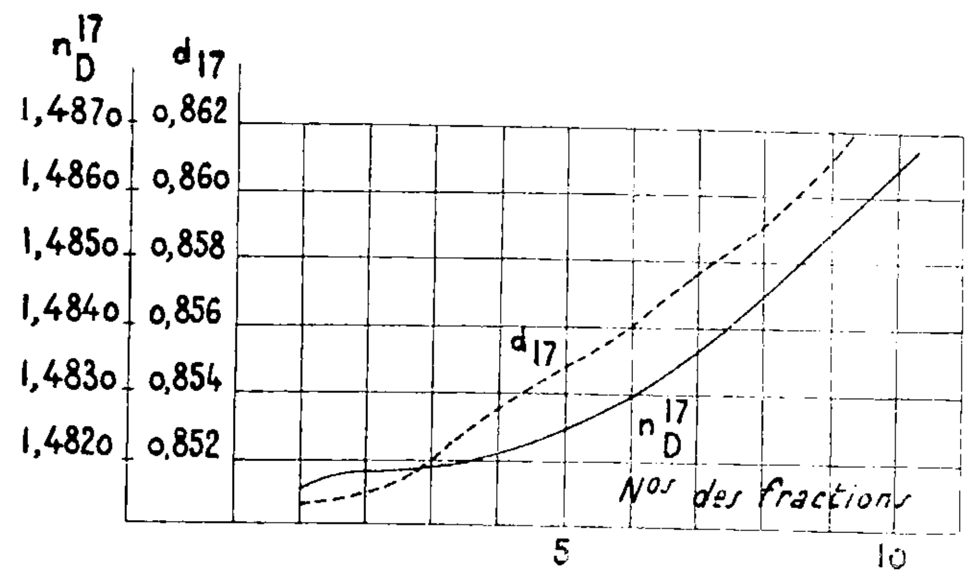


Fig. 2. — Déshydratation du terpinéol par l'alumine.

Nous avons déterminé les spectres Raman des fractions 1, 4, 7 et nous indiquons, dans le tableau II, les intensités et l'identification des raies de ces spectres.

Les fractions 1 et 4 contiennent des proportions comparables d'α-terpinène et de limonène. Dans la fraction 7 on trouve une quantité abondante de terpinolène. Il ne semble pas exister de proportions notables de γ-terpinène.

Le gros renforcement de la raie 1610 dans la fraction 7 pourrait être attribué à la formation d'α-terpinène à partir du terpinolène, mais nous pensons qu'il est dû plutôt à la présence du consti-

Tableau II.

Produits de déshydratation du terpinéol par l'alumine. Raies Raman principales.

Fraction 1			Fraction 4			Fraction 7		
N	I	attrib. à	N	I	attrib. à	N	I	attrib. à
429	f. 2		420	f. 3		420	f. 3	
492	f. 1							
						643	f. 3	terpinolène
727	f. 1		728	f. 1		726	f. 4	terpinolène
760	f. 5	dip.	761	f. 4	dip.	760	b. 6	dip.
799	f. 2	dip.						
			801	f. 1	dip.	800	b. 3	dip.
881	f. 3	α terpinène	876	f. 3	α terpinène	882	f. 3	α-terpin. ?
920	f. 1	dip.	918	f. 1	dip.			
955	f. 1	dip.	952	b. 2	dip.	916	f. 3	dip.
991	f. 1	dip. α terp.	990	b. 2	α terp. dip.	953	f. 2	dip.
1017	f. 1	dip.	1015	b. 2	dip.			
1049	f. 1	α terp.	1047	b. 2	α terp.	1016	b. 4	dip.
1081	f. 1	dip.				1046	b. 8	α-terp.
1117	f. 1	dip.	1112	b. 2	dip.	1114	b. 3	dip.
1156	f. 2	dip.	1155	b. 2	dip.			
1228-38	f. 2	α terp.	1229	f. 2	α terp.	1228	b. 3	terpin.
1291	f. 2	dip.	1292	b. 3	dip.	1290	b. 3	terpin. α terp. ?
1311	f. 2	dip.	1308	f. 2	dip.			
1329	f. 1	dip.	1332	f. 1	dip.	1327	f. 1	terp.
1363	f. 3	dip.	1362	b. 1	dipent.	1362	b. 8	dipent. ?
1379		α terp.	1380		α terp.	1376		α-terpin. ?
1429	b. 8	b. commune	1427	b. 10	b. commune	1420	b. 10	b. commune
1453			1455			1455		
						1513	f. 1	const. Z
1612	n. 12	α terpin.	1613	n. 12	α terpinène	1552	f. 1	
1645	f. 5	dip.	1643	f. 5	dip.	1610	n. 15	α-terpin. ou const. U
1679	f. 7	dip.	1675	f. 7	dip.	1644	f. 6	dipentène
						1667	b. 10	terpinolène
						1682		α-dipent.
						1702	f. 1	T
Constituants		dipentène, α-terpinène			dipentène, α-terpinène			terpinolène, dipentène, α-terpinène ? dominants; constituants Z, T. pas de γ-terpinène

tuant U déjà signalé. Nous pensons revenir sur la nature de ce constituant.

En résumé donc, la déshydratation du terpinéol par l'alumine semble donner beaucoup moins de γ-*terpinène* que le procédé précédent, mais il y a, à côté du terpinolène, de fortes proportions de limonène et d'α-terpinène, et, semble-t-il, d'un constituant encore inconnu U.

c). *Déshydratation du terpinéol par l'acide formique.* — Ce procédé de déshydratation est indiqué par Wallach (6) comme donnant un mélange particulièrement riche en terpinolène.

On a traité 220 g. de terpinéol industriel par 110 g. d'acide formique 80 0/0, 1 h. à l'ébullition.

(6) Wallach, *Lieb. Ann. Chem.*, t. **291**, p. 36; t. **368**, p. 11.

On a décanté, neutralisé et séparé par une première distillation le terpinéol non décomposé — (15 0/0).

On a séparé par l'acide ferrocyanhydrique les oxydes (cinéol-1.4) présents dans le mélange.

On n'a finalement, à partir de 153 g. de produit brut, obtenu que 72 g. de carbures, le cinéol-1.4 formant 40 0/0 environ du produit de déshydratation.

Ces carbures avaient une densité de 0,8510 à 25° et un indice $n_D^{25} = 1,4795$.

On a, par rectification sous 16 mm., séparé ce produit en 3 fractions :

1° Fraction, Eb_{16} :	76–77	40 cm³
2° Fraction, —	78–79	40 cm³
3° Fraction, —	80–82	5 cm³

TABLEAU III.

Déshydratation du terpinéol par l'acide formique.

Fraction 1			Fraction 2		
N	I	raies attribuables à :	N	I	raies attribuables à :
427	an. 5		426	an. 5	
467	f. 1		472	f. 2	
522	f. 1		522	f. 1	dip.
548	f. 1		548	an. 2	
578	f. 2		578	an. 1	α-terp.
644	an. 3	α-terp.	645	an. 5	γ-terp. α-terp.
726	an. 4	terpinol.	725	an. 8	terpinol.
761	f. 8	α-terp. dip.	761	f. 7	α-terp. dip.
801	f. 2	dip.	793	b. 2	dip.
879	f. 7	α-terp.	879	f. 3	α-terp.
957	b. 2		957	b. 3	
1019	b. 2	dip.	1015	f. 4	dip.
			1030	f. 4	
			1044	f. 4	
1069	an. 3				
1084	an. 3	dip.			
1112	b. 4	dip.	1113	f. 6	dip. ?
1134	f. 2				
1156	f. 3	dip.	1153	f. 4	dip. ?
			1167	an. 2	
1206	b. 3				
1232	b. 4	α-terp. terpinol.	1229	an. 8	terp.
1295	an. 4	terpinolène	1295	f. 6	terp.
1306	an. 3				
1328	an. 3	terpinol.	1323	an. 5	terpinol.
1360	an. 5	dip. α-terp.	1364	b. 8	α et γ-terp. dip.
1381	f. 7		1382		
1430	f. 10	b. commune	1420	b. 15	b. commune
1451	f. 10		1459		
1510	f. 1	const. Z			
1550	f. 2	const. Z			
1611	f. 15	α-terpinène	1611	f. 15	α-terpinène
1645	f. 8	dip.	1638	an. 8	γ-terp. dip. ?
1677	f. 9	dip. terpinolène	1663	b. 15	terpinol. dip.
			1681		
1702	an. 2	const. T	1700	an. 2	const. T
Constituants		α-terpinène, dipentène (dominant); constituants Z et T; terpinolène			terpinolène; α-terpinolène; γ-terpinène ?; dipentène; const. T

Les deux premières fractions ont été soumises à l'analyse spectrale (voir tableau III).

Cette analyse indique la présence, dans le produit, de fortes proportions de terpinolène, d'α-terpinène et de dipentène. La présence de γ-terpinène est probable, mais en proportions faibles. On trouve également ici de petites quantités des constituants Z et T.

II. *Déshydratation de la terpine par l'acide oxalique sec.*

Dans la déshydratation du terpinéol industriel par l'acide oxalique aqueux, nous avons signalé la production très abondante de cinéol-1.4. On pouvait penser que ce cinéol-1.4 provenait de terpinénol produit lui-même par la déshydratation de la terpinène-terpine présente dans la terpine brute utilisée pour la fabrication industrielle du terpinéol.

Nous avons donc jugé intéressant d'étudier la déshydratation directe, par l'acide oxalique, de la terpine pure.

1 kg. de terpine recristallisée pure a été traité par 200 g. d'acide oxalique, dans un ballon muni d'une colonne et d'un dispositif de condensation, sur lequel on fait le vide. On chauffe lentement de façon que le thermomètre disposé au sommet de la colonne ne dépasse pas 75°. Les produits légers de déshydratation distillent seuls avec l'eau formée.

On a ainsi recueilli environ 650 grammes d'un produit qui a été soumis à l'action de l'acide ferrocyanhydrique, suivant la technique habituelle et a pu être séparé en :

Cinéol 1.4......	70 g. soit 11 0/0
Carbures	559 g. soit 89 0/0

Donc la déshydratation de la terpine, dans ces conditions, donne bien du cinéol-1.4 et ce fait vient conlirmer les observations déjà faites par M. Austerweil (7).

Les carbures ont été soumis à une rectification en 10 fractions (non comprises les queues riches en terpinéol).

On a fait le spectre Raman des fractions 1.3.6.9 (voir tableau IV).

Les constituants largement dominants de ces fractions sont l'α-terpinène et le dipentène. On trouve encore les raies caractéristiques des constituants inconnus Z et T. *Il n'y a pas ici de proportions notables de terpinolène.*

III. *Décomposition de l'acétate d'α-terpényle.*

On sait que l'acide acétique en milieu anhydre se fixe sur le pinène, en présence d'acide benzène-sulfonique, pour donner de l'acétate d'α-terpényle actif (8), mais cet acétate de terpényle, malgré des lavages répétés, probablement par suite de la présence d'éthers benzène-sulfoniques, est indistillable sous le vide de la

(7) Austerweil, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 4864.
(8) Barbier et Grignard, *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 512.

TABLEAU IV. — Déshydratation de la terpine par l'acide oxalique sec.

Fraction 1			Fraction 3			Fraction 6			Fraction 9		
N	I	attribuable à :	N	I	attribuable à :	N	I	attribuable à :	N	I	attribuable à :
			142	an. 2							
			309	f. 1	dip.	306	b. 2	dip.	307	f. 2	dip.
			320	f. 1	dip.	328	b. 2	dip.	330	b. 2	dip.
426	b. 1		426	f. 2	dip.	427	an. 3	dip.	426	f. 3	dip.
						482-97	b. 2		402	b. 2	
517	f. 1		518	b. 1	dip.	518	b. 3	dip.	521	f. 2	dip.
						542	b. 2	dip.			
			582	b. 1	α-terp.	578	f. 1	α-terp.	578	f. 2	α-terp.
			644	f. 2	α-terp.	638	an. 3	dip. et α-terp.	640	an. 5	dip.
						701	f. 2		700	f. 2	
						724	f. 2		725	an. 4	?
757	b. 3	dip. α-terp.	761	f. 2	dip. α-terp.	757	n. 8	dip. et α-terp.	757	f. 8	dip. et terp.
									762		
						789	f. 5	dip.			
802	f. 1	dip.	798-801	f. 3	dip.	802	f. 5	dip.	792-803	b. 6	dip.
883	f. 2	α-terp.	881	f. 6	α-terp.	876-91	b. 5	dip. et α-terp.	876-891	b. 6	dip. α-terp.
			920	f. 1	dip.	915	f. 3	dip.	917	f. 4	dip.
						952	f. 3	dip.	947-61	b. 2	
			1022	b. 1	dip.	1012-27	b. 3		1016	b. 2	
			1056	f. 1	diq.	1035-55	b. 3		1049	b. 2	
						1064-84	b. 4		1080	b. 2	
1104	b. 1					1105-34	b. 4				
			1115	b. 1	dip.				1113	b. 2	
1152	b. 1	dip.	1152	f. 2	dip.	1144-54	b. 4	dip.	1158	b. 4	dip.
									1187-1201	b. 3	
			1235	f. 2		1231	f. 3	α-terpin.	1211-33	b. 3	
						1276	f. 2				
1291	b. 1	dip.	1290	f. 2		1290	f. 4	dip.	1285	f. 4	dip.
1313			1306	f. 2		1308	f. 5				
									1316	f. 4	
			1364-80	b. 6	dip. α-terp.	1364	an. 7	dip.	1363-80	b. 8	dip.
1378	f. 1	dip. α-terp.				1377	an. 7	dip.			
1434	b. 4	b. commune	1427	b. 8	b. commune	1430	b. 15	b. commune	1426	b. 15	b. commun
1454			1457			1450			1456		
			1512	f. 1	const. Z.	1510	f. 1	const. Z.	1512	f. 05	Z.
			1552	f. 2	const. Z.	1552	f. 2	const. Z.	1556	f. 1	Z.
1614	an. 8	α-terp.	1611	n. 12	α-terp.	1610	n. 18	α-terp.	1612	n. 15	α-terp.
1647	an. 2	dip.	1647	an. 6	dip.	1645	n. 8	dip.	1646	n. 8	dip.
			1654	n. 2							
1680	an. 2	dip.	1678	an. 6	dip.	1678	n. 10	dip.	1677	n. 10	dip.
						1700	n. 1	const. T.	1701	n. 2	const. T.
Constituants	α-terpinène (dominant), dipentène			α-terpinène, dipentène (dominants), Const. Z. ?			dipentène, α-terp. (dominants), Const. Z et T.			dipentène, α-terpin. (dominants), Const. T.	

trompe à eau. A 80-90° il subit une vive décomposition. Nous avons jugé intéressant d'étudier les produits donnés par celle-ci, et, dans ce but, nous avons rectifié les carbures obtenus.

Une opération nous a donné par exemple :

Fraction	Distillation sous 12 mm.	Poids en g.	d_{19}	n_j^{20}	a_j^{20}	
0	< 60°	65				pinène non transformé
1	60-70	70	0,8635	1,4758	— 53,40	
2	70-75	80	0,8465	1,4785	— 65,60	
3	75-80	78	0,8480	1,4790	— 58,54	
4	80-85	24	0,8610	1,4780	— 13,46	

Nous avons soumis à l'analyse spectrale, d'une part, la fraction 2 (70-75) ci-dessus et, d'autre part, une fraction A de queue de redistillation présentant les caractéristiques suivantes :

$$\alpha_j = -36°,09 \qquad d_{20} = 0,8570 \qquad n_j^{20} = 1,4876$$

Les spectres obtenus sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Décomposition de l'acétate de terpényle actif. (Barbier et Grignard.)

Fraction 2 (cœur)			Fraction A		
N	I	raies attrib. à	N	I	raies attrib. à
432	f. 1	lim.	430	f. 2	lim. ?
492	f. 1				
522	f. 2	lim.	522	f. 1	lim.
548	f. 1	lim. α-terp.			
627	f. 1				
643	**an. 3**	**α-terp.**	643	an. 3	terpin. α-terp.
702	f. 2	lim.	702	f. 2	lim.
722	f. 1	terpinolène ?	**727**	**an. 4**	**terpinolène**
756	n. 6	lim. α-terp.	756-61	1. 4	lim. α-terp.
791-801	b. 4	lim.	789-802	f. 3	lim.
879	f. 2	α-terp.	879	f. 1	α-terp.
888	f. 2	lim. α-terp.			
915	f. 2	lim.	913	f. 1	lim.
956	f. 2	lim. α-terp.	952	f. 1	lim. α-terp.
991	f. 1	α-terp.	990	f. 1	α-terp.
1010-20	b. 2	α-terp.	1019	f. 1	α-terp.
1039-48	b. 2	α-terp.			
1067-77	b. 2	α-terp.			
1105-1120	b. 2	lim. α-terp.	1096-1118	b. 3	lim. α-terp.
1153	f. 3	lim.	1152	f. 2	lim.
1210	an. 1	lim.			
1280-92	b. 2	lim. α-terp.	1295	f. 2	terpin., α-terp.
1318	an. 2	lim.	1323	f. 2	terpin. lim.
1370	f. 6	lim.	1365 }	f. 5	lim., α-terp.
1384	f. 6	α-terp.	1379 }		
1428-58	b. 10		1420-53	b. 10	
1617	an. 15	α-terp.	1615	f. 5	α-terpin.
1646	an. 15	lim.	1647	f. 4	lim.
1679	an. 15	lim.	1672-81	b. 10	terpin. lim.
Constituants		α-terpinène, limonène	Constituants		α-terpinène, limonène, terpinolène

Dans la fraction 2 on ne trouve que du limonène et de l'α-terpinène. Dans la fraction A domine au contraire, le terpinolène. L'existence du limonène et celle du terpinolène ont été montrées chimiquement par la formation des tétrabromures. Le tétrabromure de dipentène F. 102° a été obtenu a partir de la fraction 2 ; le tétrabromure de terpinolène F. 123° à partir de la fraction A.

La décomposition de l'acétate de terpényle donne donc une forte proportion de limonène, à côté d'α-terpinène et de terpinolène.

IV. *Action des alcalis sur les chlorhydrates de dipentène et de terpinène.*

a) *Chlorhydrate de dipentène.* — En saturant la terpine pure par de l'acide chlorhydrique gazeux, en milieu éthéré, nous avons obtenu, avec un rendement de 82 0/0, le dichlorhydrate solide. Ce dichlorhydrate de dipentène, après essorage à la presse, a été traité au B.-M. par de l'aniline : 50 g. de chlorhydrate traités ainsi par 20 cm³ d'alcool et 50 g. d'aniline, ont donné, après purification et rectification, 17 g. de carbure (Rᵗ 33 0/0) distillant à 66-67°/12 mm.; $d_{20} = 0.8443$; $n_D^{20} = 1,4715$.

Le spectre Raman (voir tableau VI, 1re colonne) montre que ce carbure est du dipentène très pur. *Donc, l'enlèvement de ClH du dichlorhydrate de dipentène donne du dipentène sans proportions notables de terpinolène.*

b) *Chlorhydrate de terpinène.* — Nous avons obtenu du dichlorhydrate de terpinène pur, à partir du cinéol-1.4, extrait à l'aide de l'acide ferrocyanhydrique, des divers produits de déshydratation de la terpine, et en particulier du « terpinolène » industriel.

Ce cinéol-1.4 a été traité par un courant d'acide chlorhydrique sec au bain-marie — 100 grammes d'isocinéol nous ont ainsi donné 65 grammes de dichlorhydrate de terpinène cristallisé qui, traité comme précédemment par son poids d'aniline, nous a fourni 19 grammes d'un carbure :

$$Eb_{12} = 68\text{-}70° \qquad n_{15} = 1,4828$$

Le spectre Raman de ce carbure (tableau VI, 2e col.) montre qu'il est constitué d'α-terpinène presque pur avec seulement des traces de terpinolène et des carbures encore indéterminés Z (raies 1513-1517) et T (raie 1702). Donc le dichlorhydrate de terpinène donne, par enlèvement de ClH, *à peu près uniquement l'α-terpinène*, sans proportions notables de γ-terpinène ni de terpinolène.

c) *Dichlorhydrate tiré du « terpinolène » industriel.* — Enfin, le « terpinolène » industriel, traité à 0° directement par l'acide chlorhydrique donne un abondant précipité cristallin (55 0/0 de la théorie) d'un dichlorhydrate fondant, après lavage à l'alcool, sur l'essoreuse, à 45°. Ce dichlorhydrate a été traité au bain-marie par l'aniline, dans les mêmes conditions que ci-dessus. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 60 0/0 de la théorie, un carbure possédant les caractéristiques suivantes :

$$Eb_{12} = 68\text{-}69° \qquad d_{20} = 0,8546 \qquad n_D^{20} = 1,4812$$

TABLEAU VI.

Carbures obtenus par l'actiou de l'aniline sur les dichlorhydrates.

1. Dichlorhydrate de dipentène (action de ClH sur la terpine).			2. Dichlorhydrate de terpinène (act. de ClH sur le cinéol 4).			3. Dichlorhydr. de « terpinolène » action de ClH sur le « terpinolène industriel ».		
N	I	raies attr. à	N	I	raies attr. à	N	I	raies attr. à
			425	f. 2		330-360	b. 1	
432	an. 2	dip.	447	f. 1		432	an. 2	dip.
						522	f. 1	dip.
						553	f. 1	
			579	f. 2	α-terp.			
638	f. 1	dip.	647	f. 2	α-terp.	643	f. 2	dip. α-terp.
			657	f. 1				
702	f. 2	dip.	727	f. 2	terpinéol ?	729	f. 1	terpinol ?
756	au. 8	dip.	761	f. 4	α-terp.	761	f. 4	α-terp. dip.
789-99	b. 2	dip.	829	f. 1	α-terp.	806	b. 3	dip.
889	f. 1	dip.	881	f. 4	α-terp.	881	f. 3	α-terp.
						889	f. 2	dip.
			961	f. 2	α-terp.	954	f. 1	dip.
			990	f. 1	α-terp.			
			1016	f. 1	α-terp.	1015	f. 1	α-terp.
1040	b, 2		1043	f. 1				
1058	b. 2	dip.	1050	f. 2	α-terp.			
1077	b. 2	dip.	1086	f. 2	α-terp.	1077	f. 1	dip.
1115	b. 2	dip.	1115	f. 2	α-terp.	1115	f. 2	α-terp.
1153	b. 4	dip.	1158	f. 1		1159	f. 2	dip.
			1174	f. 1		1191-1201	b. 2	
			1205	f. 1				
						1225	f. 1	terpinol ?
			1238	f. 2	α-terp.			
1252-85	b. 3		1282 }	b. 3	α-terp.	1287 }	b. 4	α-terp.
1269-79	b. 2	dip.	1299 }			1314 }		
			1327	f. 1	terpinol. ?	1327	f. 1	terpinol ?
			1366 }	b. 3	α-terp.	1362 }	b. 6	dip. α-terp.
			1384 }			1388 }		
1395	f. 1	dip.						
1434 }	b. 10	b. commune	1420 }	b. 6	b. commune	1430 }	b. 12	b. commune
1452 }			1457 }			1457 }		
			1513	an. 1	const. Z			
			1557	f- 2				
			1612	n. 15	α-terpinène	1615	an. 10	α-terpinène
1647	an. 10	dipent.				1650	an. 8	dipent.
1676	an. 10	dipent.	1674	f. 1	terpinol. ?	1677	f. 12	dip. terpinol. ?
			1704	f. 2	const. Z			
Const. Dipentène à peu près pur.			Constituants : α-terpinène à peu près pur. traces de Z, T et terpinolène ?			Constituants { α-terpinène, dipentène, terpinolène		

Le spectre Raman de ce carbure (tableau VI, 3e colonne) montre qu'il contient des proportions comparables de dipentène et d'α-terpinène (le 1er étant dominant) avec des traces de terpinolène.

Ce résultat montre que le dichlorhydrate utilisé, obtenu à partir du « terpinolène » industriel, était un mélange de chlorhydrate de dipentène et de chlorhydrate de terpinène. Rappelons d'ailleurs ici que ce soi-disant terpinolène contient une proportion largement dominante de cinéol-4 et un mélange de carbure dont le terpinolène vrai ne forme qu'une infime fraction.

V. *Déshydratation directe du cinéol-4.*

Le cinéol-4 donne, par l'action de ClH du dichlorhydrate de terpinène, et celui-ci, nous venons de le voir en perdant ClH conduit

à l'α-terpinène à peu près pur. Nous avons cherché à déshydrater ce cinéol-4, de façon à obtenir directement le terpinène. Nous avons, dans ce but, chauffé le cinéol (150 g.) avec de l'acide oxalique sec (50 g.) au réfrigérant à reflux. L'attaque est lente et reste très incomplète. Le cinéol non attaqué est séparé par sa combinaison ferrocyanhydrique et le carbure séparé a été rectifié On a ainsi obtenu 3 fractions :

Fractions	Poids	Eb_{16}	n_D^{15}
1.........	14	63-64	1,4800
2.........	10	64-66	1,4820
3.........	22	66-68	1,4821

L'analyse spectrale de ces fractions (voir tableau VII) montre

TABLEAU VII.

Déshydratation du cinéol 4 par l'acide oxalique.

Fraction 1			Fraction 2		
N	I	raies attrib. à	N	I	raies attrib. à
			335	f. 2	
			376	f. 2	
			454	f. 2	
			512-517	b. 1	
			553	f. 1	
			583	f. 3	α-terpinène
			605	f. 3	?
			648	f. 2	α-terpin.
761	f. 2	α-terp.	758	f. 5	α-terpin.
881	f. 4	α-terp.	884	f. 6	α-terp.
954	f. 1	α-terp.	957	b. 4	α-terp.
1092	f. 1	α-terp.	1089	f. 4	α-terp.
1120	f. 1	α-terp.	1115	f. 4	α-terp.
			1191	f. 2	
1210	f. 1		1210	f. 2	
1235	f. 3	α-terp.	1235	f. 20	α-terp.
1283-1329	b. 1		1285-1327	b. 5	
1379	f. 2	α-terp.	1381	f. 6	α-terp.
1427-64	b. 5	b. commune	1430-1457	b. 6	b. commune
			1545	f. 1	
1563	f. 2	?	1561	f. 1	?
			1586	f. 1	
1613	an- 15	α-terpin.	1613	n. 15	α-terpin.
1641	f. 2	γ-terpin.	1642	n. 15	γ-terpin.
1705	f. 1	const. T.	1705	f. 2	const. T.

Const. : α-terpinène très dominant.

Constituants { α-terpinène, γ-terpinène, Constituant T

qu'elles contiennent des proportions comparables d'α- et de γ-terpinènes, avec de petites quantités de constituant T.

CONCLUSIONS.

La déshydratation de la terpine ou du terpinéol donne toujours de fortes proportions du cinéol-4. A côté de celui-ci les carbures obtenus (dipentène, terpinènes α et γ, terpinolène) se trouvent en proportions variables suivant l'agent de déshydratation. L'acide

oxalique sec donne, avec la terpine, surtout du dipentène et de l'α-terpinène. L'acide oxalique aqueux, l'alumine ou l'acide formique agissant sur le terpinéol donnent, à côté des précédents carbures, de fortes proportions de terpinolène. Le γ-terpinène n'existe en proportions notables qu'avec l'acide oxalique aqueux.

La décomposition de l'acétate de terpényie actif donne un mélange de limonène, d'α-terpinène et de terpinolène.

L'enlèvement de molécules d'hydracides aux dichlorhydrates de dipentène et de terpinène donnent respectivement le dipentène et l'α-terpinène relativement purs.

Quant à la déshydratation du cinéol-4 elle conduit à un mélange d'α- et de γ-terpinènes.

En somme, parmi les procédés ci-dessus, ceux qui paraissent le plus convenables pour la préparation des divers terpènes visés dans ce travail sont :

1° *Pour le dipentène :* le dichlorhydrate de dipentène donnant le carbure à peu près pur ; la décomposition de l'acétate de terpényle (dipentène mélangé d'α-terpinène).

2° *Pour l'α-terpinène* : *a*) L'enlèvement de ClH au dichlorhydrate de terpinène donnant l'α-terpinène à peu près pur.

b) La déshydratation de la terpine ou du terpinéol par l'acide oxalique, l'alumine, l'acide formique, l'α-terpinène domine, mélangé au limonène dans les fractions de tête.

3° *Pour le terpinolène* : On ne l'obtient jamais pur par ces procédés mais toujours mélangé aux autres carbures. Il semble d'ailleurs s'isomériser fortement par distillation dans le vide. Les procédés qui semblent donner le plus abondamment le terpinolène sont :

a) La déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux par l'alumine ou par l'acide formique.

b) La décomposition pyrogénée de l'acétate de terpényle. Le terpinolène se concentre dans les carbures ayant le point d'ébullition le plus élevé.

Nous avons montré dans notre précédente communication que si l'on caractérise le terpinolène aisément par la formation de tétrabromure, il ne semble pas qu'il soit possible de remonter de celui-ci au terpinolène pur.

4° *Pour le γ-terpinène :* Ce corps ne paraît exister en proportions notables que dans les produits de déshydratation du terpinéol par l'acide oxalique aqueux et dans ceux de déshydratation du *cinéol-4*. Le γ-terpinène se concentre avec le terpinolène, dans les produits supérieurs de distillation des carbures.

Signalons enfin que ces diverses méthodes donnent à côté des carbures précédents, des proportions plus faibles de carbures caractérisés par leurs raies spectrales de doubles liaisons, mais non encore identifiés chimiquement. Nous poursuivons leur étude.

N° 45. — Dosage cuprométrique des sucres en présence d'ammoniaque; par LIGOR BEY, REZAT BEY et Gabriel VALENSI.

(4.2.1933.)

Ce mémoire met au point et étend à divers sucres la volumétrie du glucose, au moyen d'un réactif cupro-tartrique ammoniacal, ce qui présente l'avantage d'un virage plus facile à apprécier. Il y est établi que le pouvoir oxydant du réactif n'est pas altéré par son ébullition au cours du titrage. Les influences du temps et de la dilution sont systématiquement étudiées. Il en est déduit que la durée du titrage d'abord sans influence, accroît le pouvoir réducteur du glucose, du fructose et du sucre interverti, à partir de 10 minutes environ. Pour le maltose et le lactose, au contraire, le pouvoir réducteur augmente d'abord très vite, pour se tenir constant aux environs de 20 minutes. Ceci fixe donc les durées optima à observer dans chaque cas. Par ailleurs, les pouvoirs réducteurs sont sensiblement fonction linéaire des concentrations des sucres. Un mode de calcul analytique simple est alors développé; il dispense d'observer des dilutions bien déterminées. Une interprétation des résultats est enfin esquissée. Elle se base sur la présence de fonctions aldéhydique ou cétonique dans les oses en C^6, très facilement oxydables. Avec les diholosides réducteurs en C^{12}, de telles fonctions apparaissant en outre au cours de l'hydrolyse, ils n'acquièrent que lentement leur pouvoir réducteur efficace.

Introduction.

L'on sait combien est délicat le dosage volumétrique des sucres par réduction à l'ébullition de l'hydrate cuivrique émétisé au moyen d'un acide-alcool :

a) Comme il repose sur une série complexe de réactions mal connues, le titre de la liqueur oxydante dépend de la concentration de la solution sucrée, ainsi que l'a montré Soxhlet (1), ce qui conduit à travailler à une dilution bien fixée, pratiquement voisine de 5/1000.

b) La liqueur oxydante subit, déjà à froid, une autoréduction lente, qui oblige à la titrer au moment même de l'emploi, à moins que l'on n'utilise, au lieu de réactif cuprotartrique ordinaire, deux solutions, l'une de sulfate de cuivre acidulé, l'autre de sel de Seignette et de soude que l'on mélange avant l'usage. A l'ébullition, cependant, cette autoréduction est beaucoup plus marquée (2); elle se complique d'une réoxydation possible par l'air, et tout ceci exige une durée et des conditions de technique parfaitement établies.

c) La décoloration du réactif cuprotartrique, qui indique la fin de la réaction, est difficile à saisir, car elle est masquée par la formation d'oxydule rouge Cu^2O, qui, si l'on n'a acquis un certain tour de main, peut, en partie, rester en suspension. L'on y a remédié par des procédés de deux types :

1° La séparation de l'oxydule après action, à l'ébullition, d'un excès de solution oxydante, et sa détermination pondérale, ou

mieux volumétrique, par exemple suivant la méthode de Gabriel Bertrand (3), qui peut être considérée comme irréprochable, bien qu'un peu longue lorsque l'on a à exécuter des dosages en série ;

2° Le solubilisation de l'oxydule, au moment même de sa formation, soit, suivant Causse (4), par l'adjonction de ferrocyanure de potassium à la liqueur de Fehling, soit, suivant Battandier (5) ou Pavy (6), par l'adjonction d'ammoniaque.

La méthode de Causse a fait l'objet de mises au point ultérieures (7) qui conduisent à employer des facteurs différents suivant la durée de l'opération. Celle de Battandier-Pavy a été reprise par Kumagawa (8), divers autres auteurs ne lui ayant apporté que des modifications de détails. Le liquide ammoniacal étant très facilement réoxydable, il faut absolument opérer à l'abri de l'air.

Cette dernière méthode ne semble pas avoir pris une très grande extension, sans doute en raison du désaccord entre les résultats des divers auteurs. Dans son traité de chimie analytique, Denigès (10) verrait volontiers la raison de cette imprécision dans l'inévitable appauvrissement en ammoniaque, de la liqueur au cours de l'ébullition, ce qui complique la définition des conditions exactes. Nulle étude systématique, cependant, n'avait encore rendu compte de cette influence éventuelle.

Une mise au point s'imposait. C'est précisément le but de notre travail, qui, en même temps que l'influence de l'ammoniaque, étudie les rôles de la durée du titrage et de la concentration des solutions sucrées. Il étend aussi à divers sucres le procédé, qui, à notre connaissance, n'avait été appliqué jusqu'ici qu'au glucose et au lactose, et met en évidence des différenciations importantes. Tout ceci nous a conduit à une méthode pratique, suffisamment précise pour les besoins courants, et qui présente plus de simplicité et de rapidité que toutes celles qui sont basées sur une séparation préalable de l'oxydule.

Mode opératoire.

La figure 1 indique le montage que nous avons adopté, en nous inspirant de nos prédécesseurs.

Nous avions d'abord employé différentes formules de liqueurs oxydantes, pour établir des comparaisons entre les résultats trouvés par les divers auteurs.

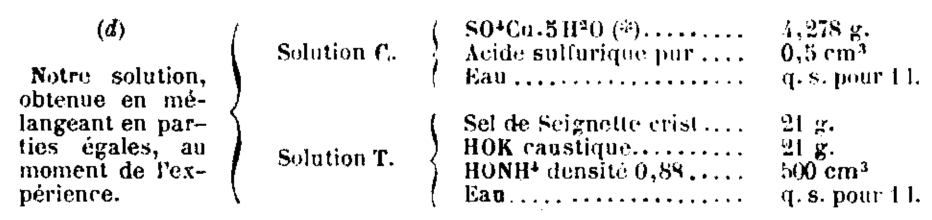
(*a*) Solution suivant Battandier, obtenue en mélangeant au moment de l'expérience.	100 cm³ de solution C.	$SO^4Cu.5H^2O$	35 g.	Réactif cuprotartrique ordinaire.
		SO^4H^2 pur	5 cm³	
		Eau	q. s. pour 1 l.	
	100 cm³ de solution T.	Sel de Seignette crist..	150 g.	
		Lessive de soude 36° B..	300 cm³	
		Eau	q. s. pour 1 l.	
	200 cm³ d'ammoniaque à 22° B°			
	Eau .... q. s. pour 1 l.			

(*b*) Solution suivant Pavy.	$SO^4Cu.5H^2O$	4,157 g.
	Sel de Seignette crist....	21,60 g.
	HOK caustique..........	25,80 g.
	Ammoniaque dens. 0,88..	300 cm³
	Eau	q. s. pour 1 l.

(c) Solution suivant Kumagawa, obtenue en mélangeant, en parties égales, au moment de l'expérience.	Solution C.	$SO^4Cu.5H^2O$	4,278 g.
		Acide sulfurique pur	0,5 cm³
		Eau	q. s. pour 1 l.
	Solution T.	Sel de Seignette crist....	21 g.
		HOK caustique..........	21 g.
		$HONH^4$ dens. 0,88.......	300 cm³
		Eau	q. s. pour 1 l.

Notons tout de suite que de nombreux essais préliminaires, sur des solutions de glucose, nous ont montré que, *toutes autres conditions égales, quelle que soit la formule utilisée, le pouvoir oxydant rapporté à une même quantité de sulfate de cuivre, reste sensiblement le même.*

Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite, nous nous en sommes alors tenus dans la plupart des cas, à la composition suivante :



(d) Notre solution, obtenue en mélangeant en parties égales, au moment de l'expérience.	Solution C.	$SO^4Cu.5H^2O$ (*).........	4,278 g.
		Acide sulfurique pur	0,5 cm³
		Eau	q. s. pour 1 l.
	Solution T.	Sel de Seignette crist	21 g.
		HOK caustique..........	21 g.
		$HONH^4$ densité 0,88.....	500 cm³
		Eau....................	q. s. pour 1 l.

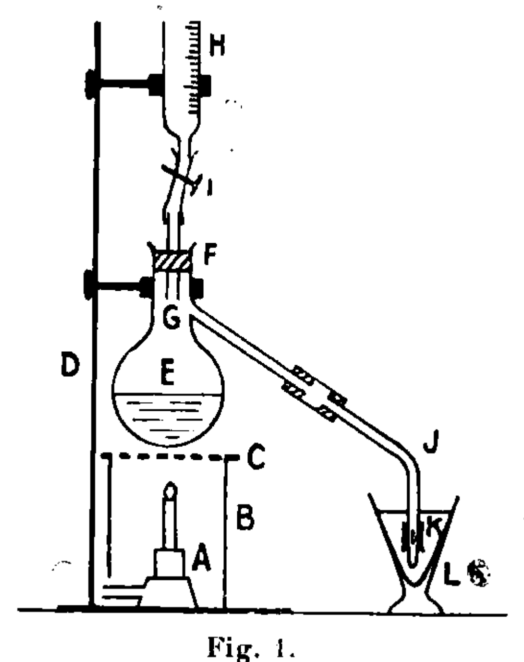


Fig. 1.

Toutefois, dans l'étude sur l'influence de l'ammoniaque, nous avons fait varier la quantité de ce corps dans la précédente liqueur, depuis 0 jusqu'à 350 cm³. Notons, de plus, que toutes les teneurs en sulfate de cuivre ont été contrôlées par électrolyse.

Voici maintenant la conduite d'une expérience : 80 cm³ exactement de liqueur bleue, c.-à-d. 40 cm³ de liq. C, additionnés de

(*) Kumagawa n'indique pas la nécessité d'acide. Il nous a paru utile, cependant d'en ajouter pour éviter l'hydrolyse du sulfate de cuivre.

40 cm³ de liqueur T sont introduits dans le ballon E ; la burette est remplie de la solution sucrée à essayer, et le montage de l'appareil réalisé. Le contenu du ballon est ensuite porté à une douce ébullition. Trente secondes après, temps jugé nécessaire à l'expulsion de l'air, la solution sucrée est progressivement versée, goutte à goutte vers la fin, sans interrompre l'ébullition et jusqu'à obtenir la décoloration.

Première remarque. — Bien que beaucoup plus précis que dans la méthode ordinaire, le virage n'est pas encore extrêmement net : au dernier centimètre cube, la solution passe du bleu foncé au bleu de plus en plus pâle, puis au vert pâle, et enfin au jaune trouble. A aucun moment, elle ne semble absolument incolore. Le titrage doit être considéré comme terminé à l'instant qui précède le vert pâle. L'appréciation s'en acquiert très bien, avec une certaine habitude ; il est possible, aussi, de s'aider d'un témoin, obtenu en diluant une goutte ou deux de sulfate de cuivre ammoniacal dans un grand volume d'eau. En tous cas, l'erreur provenant de ce chef, si l'on ne prend aucune précaution n'excède pas le dixième de cm³.

Deuxième remarque. — Au voisinage du virage, l'ébullition prolongée peut amener la décoloration sans apport nouveau de réactif. Il est alors nécessaire de décider d'une technique bien déterminée : à partir du bleu très pâle, la solution sucrée ne sera versée que goutte à goutte, en séparant de *quinze* secondes environ deux gouttes consécutives.

Troisième remarque. — La remarque précédente incite à penser que les moindres particularités au cours du titrage peuvent aussi avoir leur influence. En réalité, celle-ci n'est pas aussi grande qu'on pourrait le supposer, et il suffit d'étaler le titrage sur un temps moyen fixé, sans autre précaution. Il est inutile, en particulier, de s'astreindre à verser des volumes égaux par minute, comme le faisait Kumagawa.

Pouvoir réducteur de divers sucres.

Influence de l'ammoniaque.

Nous avons opéré sur des solutions de divers sucres anhydres de concentration 2/1000, en faisant croître pour chacune l'ammoniaque par litre de solution oxydante depuis 0 cm³ jusqu'à 350 cm³ (c'est-à-dire 100 à 700 cm³ par litre de solution T). Tant que la quantité n'en est pas suffisante pour tenir dissous l'oxydule, la précipitation se produit au voisinage plus ou moins immédiat du virage ; ce dernier est alors aussi difficile à apprécier qu'avec la méthode ordinaire, et il est nécessaire d'agiter le ballon E. Peut être un peu arbitrairement, nous avons fixé la durée du titrage, en nous basant sur le fait que Kumagawa (8) conseille de verser 2 à 3 cm³ par minute. Tenant compte du volume qu'il faut pour chaque sucre, et de la nécessité de n'ajouter les dernières gouttes que toutes les 15 secondes, cela nous a conduit à adopter les temps suivants, comptés à partir du moment où l'on verse les solutions de la burette :

Pour le glucose	7 minutes.
Pour le fructose........................	
Pour le saccharose après interversion....	
Pour le lactose.........................	11 minutes 1/2.
Pour le maltose.........................	14 minutes.

Après l'étude systématique de l'influence du temps, nous nous sommes d'ailleurs rendu compte, ainsi qu'on le verra, que ce ne sont pas là des durées *optima* pour le lactose et le maltose, du point de vue de l'application pratique de la méthode.

En l'absence d'ammoniaque, les volumes versés étaient les suivants :

Pour le glucose	11,55 cm³	Pour le lactose..................	17,2 cm³
Pour le fructose................	12,4	Pour le maltose	18,1
Pour le sucre interverti.........	12,4		

Les « valeurs en saccharose interverti » des divers sucres ne sont donc pas celles habituellement admises ; pour le maltose, l'écart est même assez sensible. Cela tient essentiellement aux dilutions des solutions antagonistes, qui diffèrent de celles utilisées dans la méthode ordinaire.

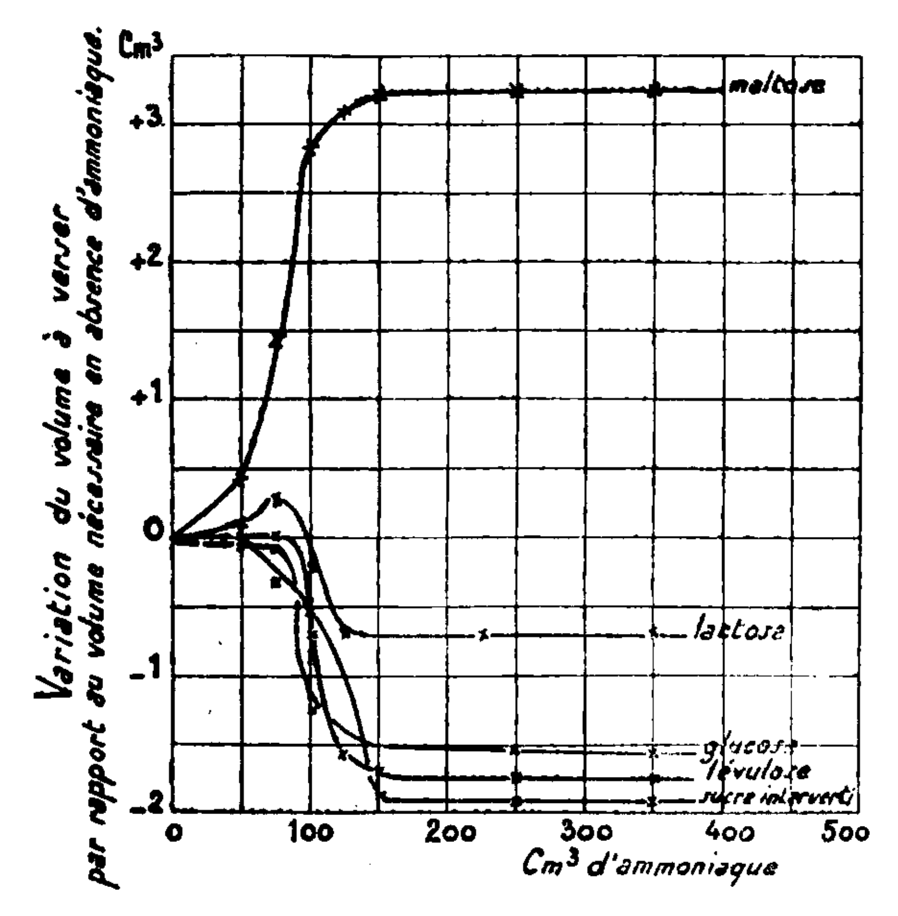


Fig. 2.

La figure 2 résume les résultats trouvés en faisant croître la quantité d'ammoniaque ; le nombre de cm³ de ce corps par litre de

solution bleue est indiqué en abscisses et il nous a paru suggestif de porter en ordonnées l'excès de volume de solution sucrée à verser, par rapport au volume nécessaire en absence d'ammoniaque. L'on en déduit que :

a) La concentration en ammoniaque n'a aucune influence sur le pouvoir oxydant de la liqueur bleue, si du moins elle y entre en quantité suffisante. Dans ces conditions l'appauvrissement au cours de l'ébullition ne sera pas à craindre.

b) Dans la plupart des cas cependant, l'ammoniaque abaisse le pouvoir oxydant du réactif cuprotartrique ordinaire. Le contraire se produit avec le maltose. Pour le lactose, le pouvoir oxydant s'élève, passe par un maximum et décroît jusqu'à une certaine valeur constante.

La méthode de Battandier (5) qui admet qu'avec ou sans ammoniaque, la liqueur cupropotassique se comporte identiquement vis-à-vis du glucose, est donc franchement inexacte.

c) Dans les conditions indiquées, chaque cm^3 de notre réactif cupro-tartrique ammoniacal correspond à :

0,25 mg. de glucose	0,2675 mg. de fructose	0,255 mg. de sucre interverti	0,4125 mg. de lactose	0,54 mg. de maltose

Il est donc susceptible d'oxyder *par gramme de sulfate de cuivre hydraté* :

116,9 mg. de glucose	125,1 mg. de fructose	119,2 mg. de sucre interverti	192,8 mg. de lactose	252,4 mg. de maltose

Dans le cas du glucose, ceci est en parfait accord avec les données de Kumagawa (8), mais diverge un peu de celles de Pavy (6), qui conduiraient à 120,3 mg. de glucose par gramme de sulfate. Il est vrai que Pavy utilisait une solution de glucose à 5/1000 ; nous verrons, cependant, en étudiant l'influence des concentrations en sucres que le pouvoir oxydant réel s'éloignerait alors encore plus du résultat de Pavy.

Dans le cas du lactose, notre résultat est en désaccord complet avec celui de Stokes et Bodner (11) qui conduirait à 231,4 mg., de lactose par gramme de sulfate. Il est probable que les auteurs ont affecté beaucoup moins de temps que nous au titrage, ce qui, comme nous le verrons, aurait ici une importance énorme. Leurs indications sont d'ailleurs extrêmement vagues, puisqu'ils se contentent de conseiller d'aller lentement.

Première remarque, — L'ammoniaque n'influe plus sur le pouvoir réducteur des divers sucres à partir d'une concentration un peu supérieure à celle pour laquelle il n'y a plus de précipitation partielle d'oxydule au cours du dosage.

Deuxième remarque. — Cette indépendance de l'ammoniaque, aux hautes concentrations nous autorise, ainsi que nous l'avons fait, à forcer la teneur en ce corps dans la solution de Kumagawa. L'avantage résulte de la suppression de tout risque de précipitation, même si l'opération dure relativement longtemps.

Influence de la durée du titrage.

La figure 3 résume les résultats obtenus sur des solutions à 2/1000 en faisant varier la durée du titrage jusqu'à 25 minutes. Elle comporte en abscisses le nombre de minutes et en ordonnées le nombre de cm³ de chaque sucre, nécessaires à la décoloration.

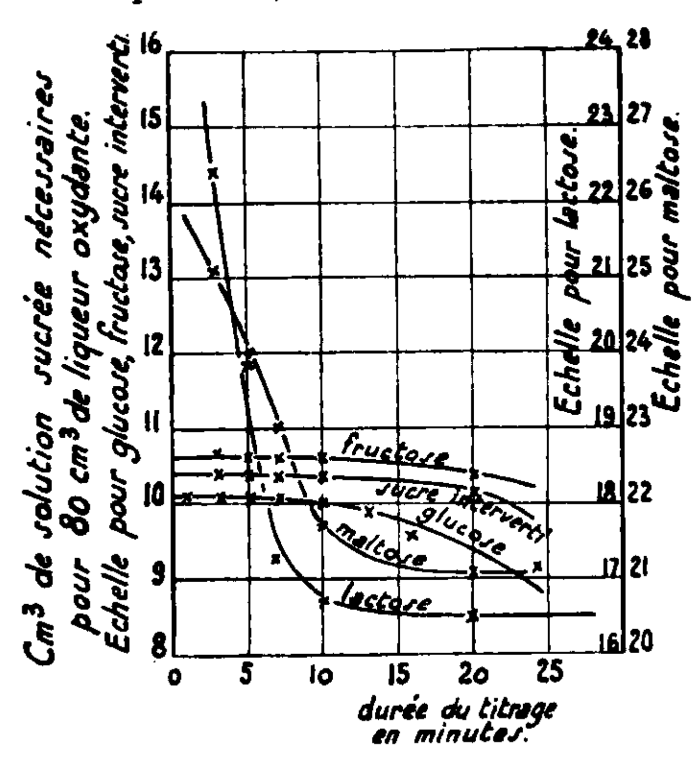


Fig. 3.

L'on voit donc que le glucose, le fructose et le sucre interverti se comportent d'une manière bien différente du lactose et du maltose. Pour les premiers, le temps est sans influence jusqu'à une dizaine de minutes environ, puis le pouvoir réducteur augmente sensiblement. Pour les seconds, au contraire, le pouvoir réducteur croît très vite avec le temps, aux faibles durées, pour se maintenir ensuite approximativement constant aux environs de 20 minutes.

Au point de vue pratique, il en résulte qu'il n'est même pas nécessaire de fixer le temps avec précision pour les trois premiers sucres, si l'on opère en moins de 10 minutes. Pour les deux derniers. cependant, agir de la sorte conduirait à des erreurs énormes ; pour éviter la nécessité d'observer un intervalle de temps rigoureusement délimité, il faudrait se tenir au-dessus de 15 minutes, et c'est, en définitive ce que nous conseillons, bien que nous ayions provisoirement adopté, plus haut, un temps différent.

Influence de la concentration des solutions sucrées.

La figure 4 représente les résultats trouvés, en faisant varier le titre des divers sucres de 0 à 25 0/00, suivant les valeurs 1, 2, 5, 10 et 25 0/00. Ces concentrations sont portées en abscisses, et le nombre de mg. de sucre oxydés par chaque prise de réactif, soit 80 cm³,

est pris comme ordonnée. Pour tenir compte de la conclusion précédente, nous avons affecté aux titrages 7 min. pour le glucose, le fructose et le sucre interverti, et 20 min. pour le maltose et le lactose.

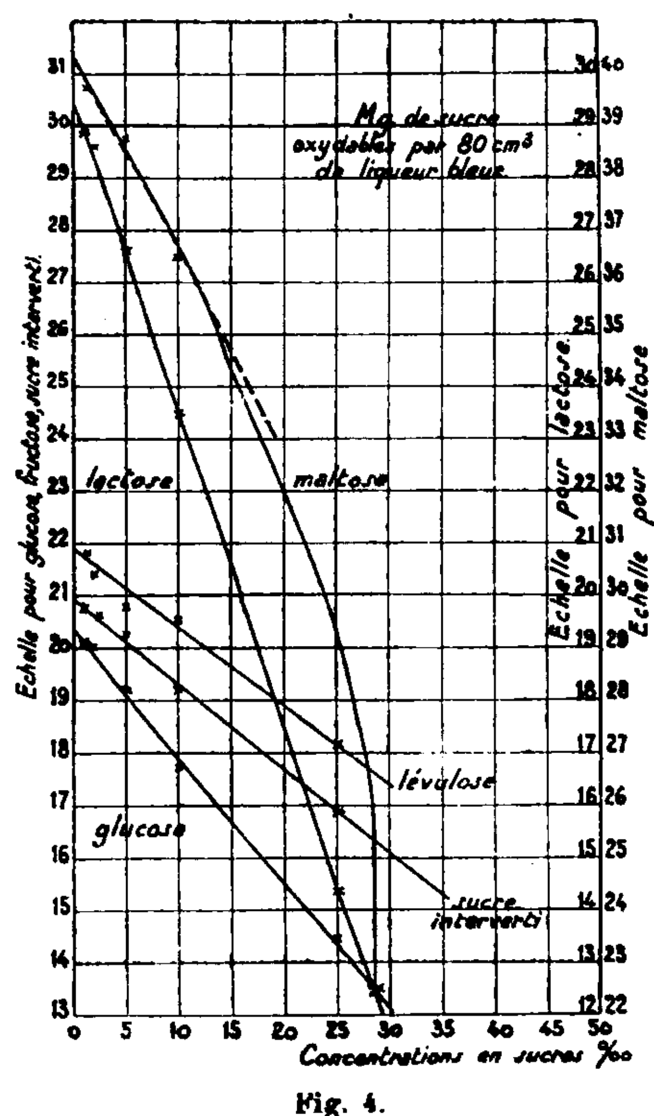


Fig. 4.

L'on voit donc, qu'à l'approximation des mesures près, et, sauf pour le maltose, l'on peut considérer que le pouvoir réducteur des divers sucres, croît linéairement avec leur concentration, dans l'intervalle étudié. Les coefficients donnés dans l'avant-dernier paragraphe ne sont donc absolument valables qu'à la concentration de 2 0/00, que conseille Kinoshita (9). Pour éviter la nécessité d'un dosage préliminaire et d'une dilution ultérieure avant de passer au dosage définitif, il est particulièrement commode d'utiliser les équations des droites de la fig. 4, $y = b - a\,x$.

Pour le glucose........	$y = 20{,}3 - 0{,}23\,x$	Pour le sucre interverti.	$y = 20{,}9 - 0{,}16\,x$
Pour le fructose.......	$y = 21{,}7 - 0{,}15\,x$	Pour le lactose........	$y = 29{,}4 - 0{,}59\,x$

Si n est le nombre de cm³ de solution sucrée qu'a nécessité le titrage dans les conditions décrites, le sucre pour mille x est donné par : $x = b/(a + n)$.

Ajoutons que, dans le cas du maltose, si l'on ne dépasse pas la concentration de 10/1000, il est fort possible de substituer à la courbe représentative sa tangente à l'origine, et d'utiliser, de même, les constantes a et b de la droite d'équation :

Pour le maltose........ $y = 40,2 - 0,33\,x$

Première remarque. — Il est précisément à conseiller de ne dépasser en aucun cas les concentrations de 5 ou 6 0/00, afin de ne pas commettre sur l'appréciation du volume versé une erreur relative qui pourrait être importante.

Deuxième remarque. — Nous-mêmes, d'ailleurs, n'avons évité de fortes erreurs, aux concentrations relativement hautes, qu'en multipliant les essais, dont nous prenions les moyennes, et en nous efforçant d'apprécier sur la burette le dixième de division. Il nous paraît, en effet, qu'augmenter la dose de réactif cupro-tartrique, aurait modifié les conditions de l'étude. D'autre part, des essais au moyen d'une microburette nous ont donné des résultats quelque peu anormaux : peut-être la nécessité d'une correction de viscosité assez importante doit-elle être mise en cause.

Autoréduction de la liqueur oxydante.

a) Autoréduction à froid. — Dans nos premiers essais, employant la solution unique, suivant Pavy, il nous avait d'abord semblé que l'autoréduction du réactif sur un intervalle de quinze jours, pouvait être considérée comme négligeable. Nous avons eu l'occasion de revenir ensuite sur cette opinion, et de constater, avec le temps, une évolution certaine, plus ou moins grande suivant l'origine des constituants des réactifs. C'est pourquoi, nous avons préconisé les deux solutions, genre Kumagawa.

b) Autoréduction à l'ébullition. — Il était cependant intéressant de se rendre compte si, non seulement la durée du titrage proprement dit, mais encore la durée de l'ébullition qui précède le titrage, exerçaient une influence. Nous avons fait bouillir pour cela notre prise de réactif durant des temps variés compris entre 1/2 minute et 1/4 d'heure, sans observer la moindre variation du pouvoir oxydant vis-à-vis du glucose.

L'*autoréduction du réactif tartro-cupri-ammoniacal n'est donc pas immédiate à l'ébullition*, et il en résulte, du point de vue pratique, qu'il n'est nullement nécessaire de s'astreindre à une durée d'ébullition bien fixée, avant de commencer le titrage.

Essai d'interprétation.

Il ne saurait être question de rechercher ici quelles sont les réactions, fort complexes, qui prennent naissance dans les mélanges de solutions sucrées et de réactif cupro-tartrique ammoniacal. Les résultats précédents nous inspirent cependant un certain nombre de remarques :

a) Puisque l'autoréduction est négligeable durant l'ébullition, l'élévation du pouvoir réducteur, quand la durée du titrage augmente,

ne saurait être expliquée que par le développement de certaines réactions, relativement lentes, provenant de l'action du sucre sur la liqueur oxydante.

b) Considérant que le glucose, le fructose et le sucre interverti ne varient pas de pouvoir réducteur entre 0 et 10 minutes, l'on est induit à penser qu'un premier groupe de réactions, toutes rapides, se produit d'abord avec ces sucres, les réactions lentes ne manifestant leurs effets qu'ensuite.

c) Pour le lactose et le maltose, cependant, seules des réactions lentes s'effectueraient. Ces sucres étant globalement moins réducteurs que les premiers, et leur action ne variant plus aux longues durées, l'on peut alors se demander si ces réactions lentes ne correspondent pas précisément aux réactions rapides des autres sucres.

d) L'élévation du pouvoir réducteur par accroissement de la concentration des sucres, serait due, dans les hypothèses précédentes à l'accélération des réactions par simple action de masse.

e) Il est naturel d'admettre que les réactions rapides des oses en C^6 résultent de l'oxydation de leurs fonctions aldéhydiques ou cétoniques, tandis que les réactions lentes résultent de transformations du reste de leurs molécules, par exemple de l'oxydation des fonctions alcooliques. Par contre, les diholosides réducteurs en C^{12} libèrent par hydrolyse de nouvelles fonctions aldéhydiques. Ce phénomène, relativement lent dans les conditions qui nous occupent, rend compte de l'accroissement de leur pouvoir réducteur quand on augmente la durée du titrage.

Conclusion.

La mise au point de la méthode de titrage des sucres, dont nous avons étendu l'étude, permet, par le choix judicieux des conditions, d'en accroître la précision. Sa commodité nous en fait conseiller l'emploi, même au prix du montage, d'ailleurs très simple, de l'appareil qu'elle demande.

Bibliographie.

(1) Soxhlet, *J. prakt. Chem.*, (2), 1880, t. **21**, p. 227.
(2) Voir Georges Fontes et Lucien Thivolle, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, t. **9**, p. 368.
(3) Gabriel Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1906, t. **35**, p. 1285.
(4) Causse, *Bull. Soc. Chim.*, (2), 1888, t. **50**, p. 625.
(5) Battandier, *J. Pharm. Chim.*, (5), 1880, t. **1**, p. 221.
(6) Pavy, *Proc. Royal Soc.*, 1880, t. **28**, p. 260.
(7) Voir P. Maillard. *Ann. Chim. Anal. appl.*, 1909, t. **14**, p, 342 et 370.
(8) Kumagawa et Suto. *Salkowski Festchrift* (Berlin), 1904, p. 211.
(9) Kinoshita, *Bioc. Chemi. Z.*, 1908, t. **9**, p. 208.
Stokes, *Analyst.*, t. **12**, p. 47.
Steiner *Chem. News*, t. **40**, p. 139.
Smith, *Chem. News*, t. **71**. p. 65.
(10) Voir Denigès, Précis de chimie analytique. Paris 1930, t. **1**, p. 706.
(11) Stokes et Bodner, *Analyst.*, t. **10**, p. 62.

(Institut de Chimie de la Faculté des Sciences
de l'Université de Stamboul).

N° 46. — Stabilité du cycle tétrahydrofurylique. I. Rupture du lien oxydique dans l'alcool tétrahydrofurfurylique ; dérivés du pentanetriol-1.2.5 ; par **R. PAUL.**

(7.2.1933.)

L'interprétation des réactions intramoléculaires par les théories stéréochimiques est parfois difficile ; cela tient à ce que, dans ces théories, ce qui facilite ou entrave une telle réaction, c'est la distance plus ou moins grande des deux groupements antagonistes. Or, s'il est possible d'évaluer cette distance dans le cas de molécules simples telles que les diols, les diamines-1.4 ou 1.5, etc., nous ne savons nullement comment elle se modifie lorsqu'on introduit divers substituants dans ces molécules.

D'ailleurs l'effet précédent, torsion ou distorsion de la chaîne carbonée, ne peut être l'unique résultat d'une substitution : il faut bien admettre qu'une réaction intramoléculaire dépend aussi des facilités d'ionisation des groupements réactants, facilités que modifie certainement la polarité des substituants.

C'est la résultante de ces deux effets, l'un géométrique, l'autre électronique, que décèle l'expérience.

L'étude systématique de l'influence des substitutions sur la torsion des chaînes a été entreprise dans ce laboratoire sur les cycles hydrofuraniques ou hydropyraniques ; ces deux cycles ont été choisis parce qu'il est en effet relativement facile, dans une série de dérivés substitués, de mesurer la vitesse.

a) de formation du cycle, par hydrolyse des dibromures 1.4 ou 1.5.

b) d'ouverture du cycle, sous l'action de l'anhydride acétique.

Les résultats obtenus constituent de bonnes données de comparaison.

Dans cette première note j'étudierai uniquement les conditions d'ouverture du cycle dans l'alcool tétrahydrofurfurylique, matière première d'un grand nombre de dérivés du tétrahydrofurane.

La liaison oxydique semble particulièrement stable dans cet alcool. En traitant l'époxy-1.4-butanol-3 par l'anhydride acétique en présence d'une trace de chlorure de zinc, M. Pariselle (1) obtint la rupture du cycle à la température de 125° ; pour transformer par la même méthode le tétrahydrofurfuryléthanol :

```
CH²——CH²
|       |
CH²    CH.(CH²)³OH
  \   /
    O
```

en triacétoheptane-1.4.7, M. Hamonet (2) dut opérer à 150°.

Avec l'alcool tétrahydrofurfurylique la même coupure ne s'effectue bien qu'à 190-200° ; on obtient alors la triacétine du pentanetriol-1.2.5.

(1) Pariselle, *Ann. Chim.* (8), 1911, t. **24**, p. 336.

(2) Hamonet, *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 10, p. 24.

$$\begin{array}{l} CH^2\text{—}CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^2OH + 2(CH^3CO)^2O \longrightarrow \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \;\;O \qquad CH^3CO^2H + CH^3.CO^2.CH^2.CH.(O^2C.CH^3).(CH^2)^3.O^2CCH^3 \end{array}$$

Un exemple plus frappant de la solidité de ce cycle est donné par l'action du magnésium sur le bromure de tétrahydrofurfuryle; on sait en effet depuis les travaux de M. Hamonet (3) que les éthers halogénés RO.$(CH^2)^n$.X ne donnent régulièrement de combinaisons magnésiennes que pour $n \geqslant 3$; avec les éthers halogénés-1.2, comme le bromoéthoxyéthane-1.2, on obtient seulement un carbure éthylénique et l'alcoolate mixte :

$$C^2H^5OCH^2.CH^2Br + Mg \longrightarrow C^2H^5OMgBr + CH^2{=}CH^2$$

Dans le bromure de tétrahydrofurfuryle, la fonction éther-oxyde et l'halogène étant en position 1.2, on aurait dû obtenir, d'après la réaction précédente, l'alcoolate magnésien du pentènol-4.1.

$$\begin{array}{l} CH^2\text{——}CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 \qquad CH.CH^2Br + Mg \longrightarrow CH^2{=}CH.(CH^2)^3OMgBr \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \quad O \end{array}$$

ou du cyclopentanol :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{——}CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 \qquad CH.CH^2Br + Mg \longrightarrow \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \quad O \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2\text{——}CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 \qquad CH.OMgBr \\ \;\diagdown\;\;\diagup \\ \quad CH^2 \end{array}$$

La formation d'une chaîne fermée dans ces conditions n'eût pas été surprenante *a priori* ; M. Hamonet a constaté la formation de petites quantités de triméthylène dans la préparation de l'iodure de méthoxypropylmagnésium. $CH^3.O.(CH^2)^3MgI$, et j'ai moi-même observé que ce gaz était le produit principal de l'action du magnésium sur l'iodophénoxypropane-1.3 (4).

En fait l'expérience a montré que le bromure en question donnait un dérivé magnésien normal et avec un bon rendement. Ce n'est qu'à une température de 100-110° que l'on peut observer la transposition :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{—}CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^2MgBr \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \;\;O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2\text{—}CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \quad CH{=}CH^2 \\ \;\diagdown \\ \;\;O.MgBr \end{array}$$

conduisant au pentènol-4.1.

Dans l'époxy-1.4-pentène-4 que l'on obtient en traitant le bromure de tétrahydrofurfuryle par la potasse sèche :

(3) Hamonet, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 875 ; *C. R.*, 1904, t. 139, p. 59.
(4) R. Paul, *Ann. Chim.* (10), 1932, t. 18, p. 314.

$$\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^2Br \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array} + HOK \longrightarrow BrK + H^2O + \begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C{=}CH^2 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

la stabilité du cycle n'est guère plus grande que dans la butanolide-1.4 :

$$\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C{=}O \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Les acides, même très étendus, hydrolysent presque instantanément ce composé en donnant la pentanol-1-one-4.

$$\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C{=}CH^2 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array} + H.OH \longrightarrow HO.(CH^2)^3.CO.CH^3$$

On sait d'ailleurs que cet alcool cétonique soumis à l'action du même réactif, mais à chaud, perd facilement une molécule d'eau pour donner un isomère de l'époxy-1.4-pentène-4, l'époxy-1.4-pentène-3 ou méthyldihydrofurane (5) dont l'hydrolyse est moins facile.

L'effet d'un acide minéral étendu et chaud sur l'époxypentène est donc de déplacer la double liaison de l'extérieur à l'intérieur du noyau :

$$\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C{=}CH^2 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2—CH \\ | \quad\quad \| \\ CH^2 \quad C.CH^3 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Sens de la rupture du lien oxydique. — M. Prévost a récemment énoncé une loi sur le sens de la rupture du lien oxydique dans les oxydes d'éthylène (6). J'ai voulu voir dans quelle mesure cette loi diversement critiquée (7) pouvait s'appliquer au cycle tétrahydrofurfurylique.

Dans la transposition du bromure de tétrahydrofurfurylmagnésium, on pouvait envisager les deux ions :

$$\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2_{(1)} \quad CH_{(2)}.CH^2MgBr \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array} \longrightarrow \overset{+}{MgBr} + \begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad \overset{+}{CH}.\overset{-}{CH^2} \\ \quad \diagdown O^- \end{array} \text{(I)} \text{ ou } \begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ | \quad\quad | \\ \overset{+}{CH^2} \quad CH.\overset{-}{CH^2} \\ \quad {}^-O \diagup \end{array} \text{(II)}$$

(5) MARSHALL et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1891, t. 59, p. 881.
(6) PRÉVOST, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 618.
(7) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 754.

Théoriquement le carbone (2) est plus positif que le carbone (1); il est en effet plus substitué, et c'est aussi le signe que lui donne par induction l'ionisation du groupement -CH^2.Mg.Br.

Dans le réarrangement ultérieur, l'ion I conduit au pentènol et l'ion II au cyclopentanol; l'expérience ayant montré la production exclusive du pentènol, la rupture s'est bien faite entre l'oxygène et le carbone le plus positif. C'est bien ce que faisait prévoir la loi précédente.

Par contre il est plus difficile d'interpréter l'action de l'acide bromhydrique; on obtient en effet un mélange de dibromhydrine et de tribromopentane. L'hydracide réagissant facilement sur les fonctions alcools primaires, et non sur les oxhydryles des groupements -CH.OH-CH^2Br (8), il faut donc que l'addition se soit faite dans les deux sens possibles :

CH^2—CH^2
| |
CH^2 CH.CH^2OH + 2BrH →
  \ /
  O H^2O + HO.$(CH^2)^3$.CHBr.CH^2Br et Br$(CH^2)^3$,CHOH.CH^2Br

L'α-dibromhydrine conduisant ensuite au tribromopentane, et la δ-dibromhydrine restant inaltérée.

Pour appliquer la loi de M. Prévost, il faudrait connaître le plus positif des carbones 1 et 2 ; dans l'exemple précédent la détermination était facile, mais ici il faut considérer que l'hydracide réagit aussi bien (mais avec des vitesses différentes) sur la fonction alcool que sur la fonction éther-oxyde (9). La transformation d'un alcool en bromure exigeant évidemment l'ionisation -CH^2.OH → -CH^{2+} + OH^- (10). Les groupements alcoxy pourront appartenir soit à des molécules entières (I), soit à des molécules ionisées (II).

(I) CH^2—CH^2 | | CH^2 CH.CH^2OH, (1)\ /(2) O

(II) CH^2—CH^2 | | CH^2 CH.$\overset{+}{C}$H-, (1)\ /(2) O

On conçoit alors que la rupture du lien oxydique dans chacune de ces formes conduise respectivement aux ions

(I') CH^2—CH^2 | | CH^2 $\underset{+}{C}$H.CH^2OH, \ O^-

(II') CH^2—CH^2 | | $\underset{+}{C}H^2$ CH.$\overset{+}{C}H^2$, /(2) -O

La tendance positive du carbone (2) dans II' étant contrariée par la charge positive du carbone voisin.

(8) Delaby, *Ann. Chim.* (9), 1923, t. **20**, p. 47.
L'absence *totale* de réaction n'est pas absolument certaine, mais ceci ne modifie pas les considérations qui suivent.
(9) Dionneau, *Ann. Chim.* (9), 1915, t. **3**, p. 224.
(10) Prévost et Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 213.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'acide bromhydrique.
Tribromopentane-1.2.5 Br(CH^2)^3.CHBr.CH^{2}Br.

A 110° l'alcool tétrahydrofurfurylique absorbe en 8 heures environ 2,5 molécules de BrH par molécule d'alcool. Si l'on décante la couche aqueuse, et si, après l'avoir desséchée, on rectifie la couche inférieure, on observe une décomposition notable.

De 50 à 100° sous 20 mm. il distille du bromure de tétrahydrofurfuryle, venant de la cyclisation :

$$CH^2Br.(CH^2)^2.CHOH.CH^2Br \longrightarrow BrH + \begin{array}{ccc} CH^2 & — & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 & & CH.CH^2Br \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

J'ai montré en effet que les deux dibromhydrines du pentanetriol-1.2.5 n'étaient pas distillables sans décomposition (11).

De 100 à 142°, sans point fixe, distille un mélange de dibromhydrine et de tribromopentane ; après traitement du liquide par une solution de soude à 50 0/0, on peut en effet isoler du bromure de tétrahydrofurfuryle et du tribromopentane.

La composition du distillat est d'ailleurs d'autant plus riche en tribromure que son point d'ébullition est plus élevé, ainsi que le montrent les dosages de brome suivants :

Fraction	Br 0/0	Dibromhydrine 0/0	Tribromure 0/0
130-140°.............	70,19	57,1	42,9
141-142° (tête).......	71,34	48,3	51,7
141-142° (queue).....	73,13	35,7	65,3

la dibromhydrine titrant 64,55 0/0 de brome et le tribromure 77,67.

Par ailleurs la dibromhydrine se transformant aisément en tribromure sous l'action du pentabromure de phosphore, on a là une excellente méthode de préparation du tribromopentane-1.2.5.

51 g. d'alcool (1/2 mol.) sont saturés d'acide bromhydrique à 100° ; au bout de 6 heures, l'augmentation de poids est de 110 g. et le gaz cesse d'être absorbé. On décante alors la couche inférieure et la sèche en la laissant plusieurs heures dans le vide, à une température de 45-50°.

A 135 g. de tribromure de phosphore, dilués dans leur volume de tétrachlorure de carbone, on ajoute 80 g. de brome sec, puis lorsque l'atmosphère du ballon est décolorée, on verse lentement le mélange de dibromhydrine et de tribromhydrine obtenu précédemment. Après cessation du dégagement de BrH, on détruit l'oxybromure de phosphore par un excès d'eau et l'on rectifie la couche inférieure. On obtient finalement 80 à 90 g. de tribromure bouillant à 143° sous 20 mm. Le rendement est d'environ 60 0/0.

(11) R. PAUL. *Ann. Chim.* (10), 1932, t. 18, p. 358.

Le tribromopentane-1.2.5 avait déjà été préparé par von Braun et Kobler (12) en faisant réagir successivement le brome, puis l'acide bromhydrique sur le phénoxypentène $C^6H^5O(CH^2)^3.CH{=}CH^2$ et récemment par moi-même par action du Br^5P sur le dibromopentanol-1.2.5 (13).

Ces deux méthodes sont nettement moins avantageuses que celle que je viens de décrire.

Action de l'anhydride acétique.
Triacétine du pentanetriol-1.2.5

$$CH^3.CO^2.(CH^2)^3.CH.(O^2C.CH^3).CH^2.O^2C.CH^3.$$

Dans un premier essai on avait chauffé 6 heures à 155° un mélange de 46 g. d'alcool tétrahydrofurfurylique et de 102 g. d'anhydride acétique en présence d'une trace de chlorure de zinc. Deux rectifications ont permis d'isoler 51 g. d'acétate de tétrahydrofurfuryle bouillant à 96-98° sous 24 mm. (rendement 79 0/0) et seulement quelques gouttes de liquide vers 160-170°. On peut donc dire que la coupure ne se fait qu'à peine.

Ce n'est que vers 190-200° que cette réaction devient importante : 10 g. d'alcool chauffés pendant 4 heures à 200° en tube scellé avec 10 g. d'anhydride acétique et une trace de Cl^2Zn, ont donné à la rectification, outre une certaine quantité d'acétate de tétrahydrofurfuryle, environ 10 g. de liquide bouillant à 173-176° sous 20 mm.

Ses constantes et sa réfraction moléculaire identifient ce corps avec la triacétine du pentanetriol-1.2.5 :

$$D^{22}_{15} = 1,112, n^{22}_D = 1,4369; \text{R. M. calculée : } 57,96; \text{R. M. trouvée : } 57,94.$$

J'avais déjà obtenu ce corps par action de l'anhydride acétique et de l'acétate de potassium sur le dibromopentanol (14).

Le rendement de l'opération précédente est de 55 0/0, sans tenir compte de l'acétate de tétrahydrofurfuryle récupéré.

Epoxy-1.4-bromo-5-pentane (bromure de tétrahydrofurfuryle).

$$\underbrace{CH^2.CH^2.CH^2.CH}_{O}.CH^2Br$$

J'ai montré que ce corps se formait, à côté du bromopentènol, dans l'action de la potasse sèche sur le dibromo-1.2-pentanol-5 (15). Il est plus économique et plus rapide d'appliquer à l'alcool tétrahydrofurfurylique la technique de M. Kirrmann.

(12) V. Braun et Kobler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1918, t. 51, p. 95.
(13) R. Paul, *Ann. Chim.* (10), 1932, t. 18, p. 360.
(14) R. Paul, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1574.
(15) R. Paul, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 1428.
Il est à remarquer que le cycle tétrahydrofuranique se rompt dans ce composé un peu plus facilement que dans l'alcool correspondant; cependant l'action de l'anhydride acétique n'a permis d'isoler aucun produit défini.

On fait tomber goutte à goutte un mélange de 102 g. d'alcool et de 12 g. de pyridine dans 96 g. de tribromure de phosphore additionné de quelques gouttes de pyridine.

Au bout d'une journée de contact, on distille dans le vide jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le distillat rectifié donne 80 à 90 g. de bromure, soit 50 0/0 de rendement environ (16).

On peut encore l'obtenir en agitant avec une solution de soude le mélange de dibromhydrines obtenu en faisant absorber 2 mol. de BrH par une molécule d'alcool.

Ce bromure bout à 67° sous 18 mm. et 68-69° sous 20 mm.; il est difficile de le dessécher complètement.

Action du magnésium sur l'époxy-1.4-bromo-5-pentane.
Époxy-1.4-pentane $CH^2.CH^2.CH^2.CH.CH^3$ *et diacétopentane-1.4.*
(pont O entre le premier CH^2 et CH)

Dans une fiole jaugée de 300 cm³, 65 g. de bromure de tétrahydrofurfuryle sont ajoutés lentement à 9,5 g. de magnésium recouvert d'éther anhydre. La réaction s'amorce facilement avec un cristal d'iode, et est énergique. Après trois heures de contact, on complète au trait de jauge avec de l'éther anhydre : un dosage par la méthode de Job et Reich indique 0,17 mol. de magnésien au lieu de 0,40 théorique. Le rendement brut est donc de 42 0/0.

Pour déterminer la quantité de bromure qui n'est pas entré en réaction, on décompose le contenu du ballon par l'eau glacée. La magnésie dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, on décante la couche éthérée et extrait la couche aqueuse à l'éther.

Après dessiccation sur le sulfate de sodium, on rectifie soigneusement avec une bonne colonne Vigreux; on isole ainsi, à côté d'une fraction 70-90°, 20 g. de bromure de tétrahydrofurfuryle, ce qui porte le rendement en magnésien à 63 0/0.

De la fraction 70-90° on extrait 10 g. de méthyltétrahydrofurane (tétrahydrosylvane) bouillant à 80° sous la pression de 761 mm.; c'est le produit normal de la réaction :

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^2.MgBr \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} + H.OH \rightarrow Mg.Br.OH + \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^3 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

Ce corps avait été déjà obtenu par Perkin et Freer (17) à partir du pentanediol-1.4, puis par Padoa et Ponti (18) dans l'hydrogénation du furfurol en présence de nickel.

Je donne ici ses constantes qui n'avaient pas été déterminées :

$D^{21}_{15} = 0{,}8534$, $n^{21}_{D} = 1{,}40595$. R. M. tr. : 24,79; R. M. calc. : 24,73.

(16) Et non 75 0/0 comme il a été indiqué par erreur dans une note précédente.

(17) PERKIN et FREER, *J. Chem. Soc.*, 1887, t. **51**, p. 837.

(18) PADOA et PONTI, *Gazz. chim. ital.*, t. **27** (2), p. 105-111.

Pour ce composé la rupture du cycle par l'anhydride acétique, se fait presque quantitativement en tube scellé à 170-180°.

On obtient ainsi la diacétine du pentanediol-1.4 ; c'est un liquide incolore et bouillant à 107-110° sous 13 mm.; ses constantes

$$D_{15}^{0} = 1,029 \qquad n_D^{8} = 1,4282$$

lui assignent une réfraction moléculaire de 47,04 contre 47,07 calculé.

Transposition du bromure de tétrahydrofurfurylmagnésium : *Pentène-4.ol-1* $CH^2{=}CH.(CH^2)^3OH$.

On prépare comme on l'a vu plus haut le dérivé magnésien en faisant réagir 100 g. de bromure sur 14 g. de magnésium ; mais cette fois une élévation de température ne pouvant que favoriser la réaction que l'on se propose d'obtenir, on abandonne la masse à une douce ébullition pendant cinq heures. Au bout de ce temps le métal ayant presque entièrement disparu, on chasse l'éther, en prenant garde au foisonnement de la masse ; lorsqu'il ne distille plus rien on chauffe encore deux heures à 110° au bain de paraffine.

Après refroidissement le produit grisâtre obtenu est recouvert d'éther et l'on ajoute avec précaution suffisamment d'eau pour décomposer l'alcoolate formé. La couche éthérée, séchée sur le carbonate de potassium, est rectifiée sous pression normale : la majeure partie du liquide passe entre 120 et 140° ; il reste en outre un résidu notable qui n'a pas été étudié.

De la fraction 120-140°, abandonnée quelques jours sur la baryte anhydre, on isole 26 g. de liquide bouillant à 139° ; c'est bien le point d'ébullition du penténol.

Ses constantes sont d'ailleurs, à peu de chose près, celles que j'ai indiquées pour ce produit (19).

$D_{15}^{16} = 0,852$, $n_D^{16} = 1.43216$, R. M. calc. : 26,34 ; R. M. tr. : 26,19.

Au surplus, l'allophanate, obtenu selon la technique de Béhal, et recristallisé dans l'alcool absolu, fond bien à 147-148°, point de fusion de l'allophanate de penténylе.

Pureté du produit.

On pouvait se demander si la transposition ne s'était pas faite en partie selon le schéma :

```
CH²——CH₂                      CH²——CH²
|     |                        |     |
CH²   CH.CH²MgBr      ->       CH²   CHOMgBr
  \  /                           \  /
   O                              CH²
```

conduisant au cyclopentanol. Cet alcool (20) bouillant en effet à 139° eut été inséparable par distillation fractionnée, et sa densité ($D_4^{21} = 0,9395$) élevée, eut expliqué la légère différence entre la densité du produit observé et celle du penténol.

(19) R. PAUL, *Ann. Chim.* (10), 1932, t. 18, p. 334.
(20) HENTZSCHELL et WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, 1893, t. 275, p. 322.

Le cyclopentanol étant sans action sur le brome à froid, la détermination de l'indice de brome du produit a permis de trancher la question.

I. Subst., 0,4190 ; Br, 0,134 N = 72,1 cm^3.

II. Subst., 0,2290 ; Br, 0,134 N = 39,2 cm^3.

Ce qui donne en moyenne 98,75 0/0 de penténol.

J'ajouterai que le point de fusion de l'allophanate du cyclopentanol est certainement différent de celui de l'allophanate de pentényle.

Epoxy-1.4-pentène-4

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & — & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 & & C{=}CH^2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Dans un ballon à distiller relié à un bon réfrigérant descendant, on introduit 125 g. de bromure de tétrahydrofurfuryle, puis par petites portions 45 g. de potasse récemment fondue et finalement pulvérisée. La réaction est très vive.

On chauffe ensuite progressivement jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien.

Le distillat est séché sur le carbonate de potassium et par rectification on isole, à côté d'autres produits, 10 g. de liquide bouillant à 82-83° sous pression normale.

Sa densité et son indice de réfraction étant respectivement : $D_{15}^{15} = 0.907$ et $n_D^{15} = 1,434$ lui assignent une réfraction moléculaire concordant avec celle de l'époxypentène :

R. M. calculée : 24,26 ; R. M. trouvée ; 24,11.

Mais le corps n'est pas absolument pur comme le montre l'analyse suivante révélant un déficit en carbone.

Analyse. — Subst., 0,1605 ; CO^2, 0,4149 g,; H^2O, 0,1429 g. ; Trouvé : C 0/0, 70,50; H 0/0, 9,88. — Calculé : C 0/0, 71,42 ; H 0/0, 9,52.

Il est difficile de pousser plus loin la purification de ce produit, car, outre le très faible rendement de sa préparation, chaque distillation semble l'altérer. Chauffé un peu au-dessous de son point d'ébullition dans un courant d'oxygène, il fonce notablement et donne une huile brune ; abandonné à l'air dans un tube étroit, un cm^3 d'un échantillon soigneusement rectifié a laissé 0,5 cm^3 d'un produit jaunâtre et visqueux. Il s'agit probablement d'un peroxyde, l'altération paraissant plus rapide dans l'oxygène que dans l'air et l'huile obtenue mettant l'iode en liberté de l'iodure de potassium en solution acide.

Cette facile altération rend compte des difficultés rencontrées dans la purification de l'époxypentène. Cependant sa constitution est bien établie par les essais suivants.

Quelques cm^3 d'époxypentène, versés dans une solution d'acide sulfurique $2n$, s'y dissolvent instantanément avec dégagement de chaleur ; la réaction est assez vive pour qu'en opérant en sens inverse, les premières gouttes d'eau acidulée provoquent l'ébullition et le noircissement du liquide.

La liqueur saturée de carbonate de potassium abandonne une huile insoluble que l'on décante et rectifie, après dessiccation sur SO^4Na^2 anhydre. Le liquide obtenu bout à 115-117° sons 29 mm. ; c'est bien la pentanol-1-one-4 ; $HO.(CH^2)^3.CO.CH^3$.

$D_4^{17} = 1{,}007$, n_D^{17} 1,4436. R. M. calc. : 26,83 : R. M. tr. : = 26,87.

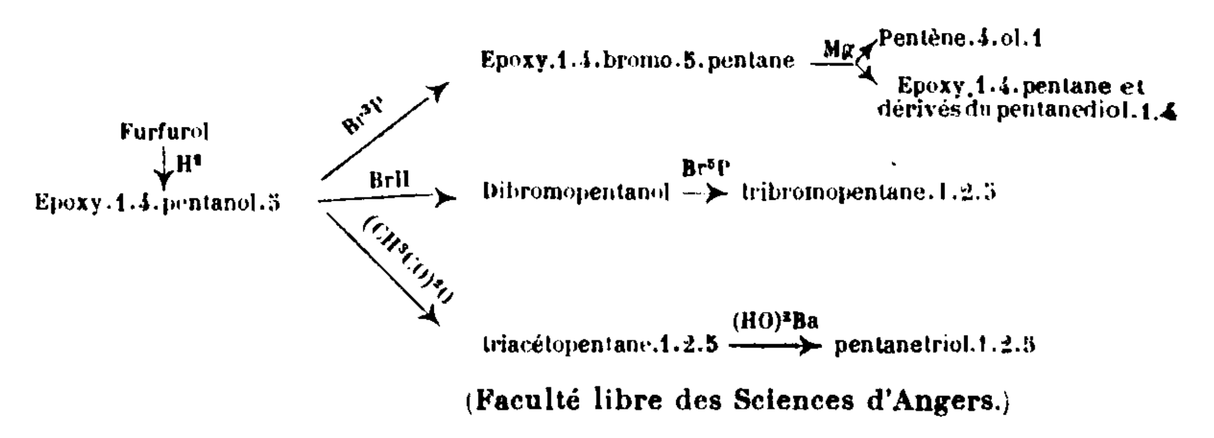
Filipow (21) indique pour ce corps $D_4^{16} = 1{,}012$ et $n_D^{16} = 1{,}4415$.

La semicarbazone de cet alcool cétonique a été préparée par la méthode habituelle ; on obtient par cristallisation dans l'alcool de belles lamelles soyeuses fondant nettement à 155-157°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0,1603 g. ; v = 38,5 cm³ ; H — f, 727 ; t. = 21°. Trouvé : N 0/0, 26,67. — Calculé : N 0/0, 26,41.

L'époxy-1.4-pentène, 4-isomère du pentine-4-ol-1, récemment préparé par M. Lespieau (22), et de l'époxy-1.4-pentène-3 se transforme en ce dernier composé par ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

Au point de vue pratique il ressort de tout ceci que le furfurol constitue une excellente matière première pour la préparation des dérivés du pentanetriol-1.2.5, et, aussi pour celles d'un certain nombre de dérivés du pentanediol-1.4 et du pentène-4-ol-1, comme le montre le tableau suivant :



(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 47. — Un exemple d'influence de la nature des liaisons chimiques sur l'absorption lumineuse; par J. P. MATHIEU.

(15.2.1933.)

L'évolution du spectre d'absorption d'une solution tartrique d'hydroxyde chromique montre le passage du composé normal hétéropolaire à un composé complexe homopolaire. Cette interprétation est appuyée sur la comparaison des courbes d'absorption avec celles qui se rapportent au chlorure hexaquochromique et à l'acide chromitrioxalique dont les caractères respectivement hétéro- et homopolaire ne sont pas douteux.

(21) Filipow, *J. prakt. Chem.* (2), 1916, t. **93**, p. 176.
(22) Lespieau, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 287.

La structure des bandes d'absorption des corps en solution, et leur relation avec la constitution chimique sont encore très imparfaitement connues. On sait que l'absorption de la lumière par un sel normalement ionisé, en solution dans un solvant transparent, est égale en première approximation à la somme des absorptions produites par ses ions. Cette règle simple cesse de s'appliquer, comme le font d'autres relations d'additivité, si l'on étudie des composés de caractère salin, mais peu ou point dissociés.

Pour grouper les phénomènes que l'on observe alors, on a proposé deux modes d'explication, l'un plutôt physique, l'autre chimique. On admet une influence déformante des autres éléments de la solution sur les centres absorbants (1); ou bien on suppose qu'il apparaît des espèces chimiques nouvelles, de structure différente de celle des composés hétéropolaires. Il est d'ailleurs possible, d'après Fajans, que les molécules qui apparaissent alors doivent leurs propriétés absorbantes nouvelles à des déformations permanentes des orbites électroniques, en sorte qu'une même théorie s'appliquerait à tous les cas (2).

Scheibe (3) a comparé l'absorption ultra-violette des iodures alcalins (composés hétéropolaires) à celle des iodures d'alcoyle (composés homopolaires); leur allure est nettement différente. Mais on obtient des courbes intermédiaires entre le premier et le second type en étudiant les iodures de zinc, de cadmium et surtout de mercure. L'auteur admet pour ces composés l'existence d'un équilibre entre deux formes moléculaires, l'une homopolaire, l'autre hétéropolaire.

Les observations suivantes se rapportent à un cas où l'on suit les changements irréversibles du spectre d'absorption qui accompagnent une modification spontanée de la structure d'un composé en solution.

J'ai signalé (4) que des solutions préparées en dissolvant à froid une quantité connue d'hydroxyde de chrome fraîchement précipité dans une solution titrée d'acide tartrique renferment aussitôt après leur préparation un sel de chrome normal. Les solutions présentent ensuite une évolution spontanée de leurs propriétés, qui est l'indice d'une transformation chimique. Le produit de cette transformation est un acide complexe, l'acide chromitartrique, dans lequel le chrome, uni au radical tartrique, forme un anion complexe, comme le montrent notamment l'action des alcalis et les expériences de transport électrique. Dans cet anion, la liaison du radical tartrique et du métal se fait certainement par valence homopolaire et non plus par valence hétéropolaire comme dans le sel normal.

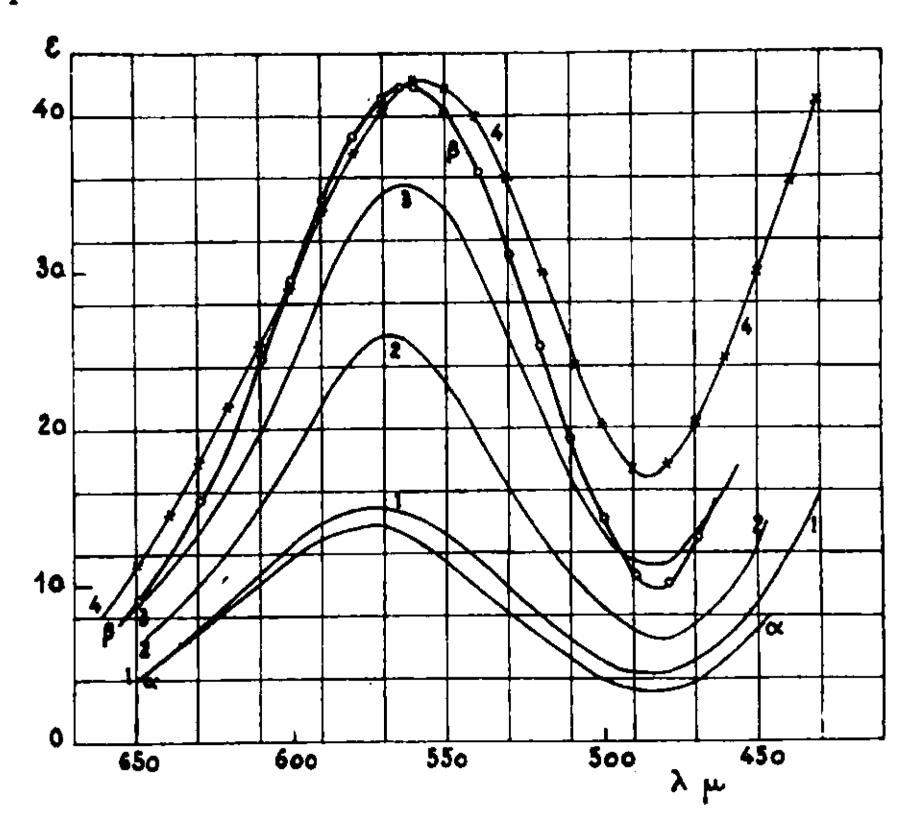
(1) K. FAJANS, *Naturwiss*, 1923, t. **11**, p. 165.

(2) Les vérifications expérimentales sont actuellement en très petit nombre; mais H. LEY (*Z. anorg. Chem.*, 1928, t. **173**, p. 287) a signalé que le sens de la modification de l'absorption que l'on observe lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de sel cuivrique n'est pas en accord avec ce que laisse prévoir la théorie de Fajans.

(3) G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.*, 1928, t. **34**, p. 497.

(4) J. P. MATHIEU, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1079.

Le changement le plus apparent au cours de la transformation que l'on vient d'exposer est celui qui se produit dans la couleur de la solution : elle passe du bleu violacé au violet foncé. La figure montre le résultat des mesures (5) du coefficient d'extinction moléculaire ε (défini par la relation : $I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$; c = concentration du chrome en atomes grammes par litre ; l = épaisseur de solution traversée, en centimètres), pour une solution $c = 0{,}0277$, au cours de son évolution (6). La courbe 1 se rapporte à la solution étudiée 30 minutes après sa préparation à froid ; la courbe 2 après 2 jours d'abandon à la température ordinaire ; la courbe 3 après une semaine dans les mêmes conditions ; la courbe 4 après chauffage de 2 heures à 50° et repos pendant 1 mois. Dans cette dernière solution, la transformation du tartrate de chrome en acide chromitartrique est complète.



L'absorption de l'acide complexe diffère de celle du composé ionisé : 1° Par la position du maximum d'absorption, qui se produit pour $\lambda = 560$ $m\mu$ au lieu de $\lambda = 575$ $m\mu$; 2° par la grandeur de ε qui est, à l'endroit du maximum, environ trois fois plus forte pour le complexe que pour le sel normal. Les courbes 2 et 3 s'intercalent régulièrement entre 1 et 4, et montrent la présence d'une proportion de complexe croissante avec le temps.

(5) Les mesures ont été faites à 20° au moyen d'un spectrophotomètre à Glazebrooks de Yvon. Cet appareil a été mis obligeamment à ma disposition par M. R. Wurmser, Chef de Laboratoire à l'Institut de Biologie physico-chimique, que je suis heureux de remercier ici.

(6) La variation de ε oblige à prendre dans les diverses séries de mesures différentes valeurs pour l, comprises entre 7cm,036 et 1cm,005.

On a comparé les résultats obtenus à l'absorption de deux autres composés du chrome : le chlorure hexaquochromique et l'acide chromitrioxalique. Sur la figure, la courbe α donne, d'après Bjerrum (7), les valeurs de ε pour une solution de $[Cr(H^2O)^6]Cl^3$, $c = 0{,}05$. La courbe β représente l'absorption d'une solution préparée en réduisant une solution titrée d'acide chromique par un excès d'acide oxalique, la concentration en chrome étant $c = 0{,}048$.

La ressemblance de la courbe α et de la courbe 1 est évidente (8). Ces deux courbes manifestent simplement l'absorption due à l'ion $[Cr(H^2O)^6]^{+++}$.

Les courbes β et 4 ont également, au moins pour la bande située dans le jaune-vert, une allure très analogue. Or la structure du composé oxalique est connue. Bien que l'acide chromotrioxalique n'ait pas été isolé à l'état de cristaux, comme ses sels alcalins, il n'est cependant pas douteux que sa formule soit $[Cr(C^2O^4)^3]H^3$, les trois groupes oxalos étant liés par valences homopolaires à l'atome de chrome dans l'anion complexe. Cette influence de la nature des liaisons se retrouve donc dans le composé tartrique, bien que la formule de ce dernier, dans les conditions de l'expérience, ne soit pas analogue à celle du composé oxalique, puisqu'on a montré (9) que dans l'anion complexe, un seul radical tartrique est uni à l'atome de chrome.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

N° 48. — Contribution à l'étude du chromage électrolytique*; par MM. M. LEMARCHANDS et M. ABRAMOVITCH.

(18.2.1933).

Les auteurs montrent que l'utilisation de l'acide chromique comme électrolyte, pour l'obtention du chrome électrolytique est un non-sens chimique et économique.

Ils ont établi expérimentalement que le chrome se dépose à partir du sel chromeux et que les bains utilisés peuvent être formés par des sels chromiques. Ils ont déterminé les conditions d'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt adhérent de chrome, et le rendement de l'opération.

MM. Britton et Westcott (1) ont publié dernièrement une étude intitulée : Le dépôt électrolytique du chrome à partir d'une solution saline du chrome trivalent : chlorure et sulfate chromiques.

(7) N. Bjerrum, *Z. anorg. Chem.*, 1909, t. 63, p. 148.

(8) Le léger accroissement des valeurs de ε pour la solution tartrique doit être attribué au fait que cette solution contient déjà une petite quantité du complexe dont la formation est rapide au début de la transformation.

(9) *C. R.*, 1932, t. 195, p. 1017.

* M. Abramovitch, *Thèse de Doctorat d'Université*, Lyon, 1929.

(1) Britton et Westcott, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, t. 27, p. 809-826; voir résumé : *Ce Bull.* 1932, t. 52, p. 619.

Les auteurs n'ont pas réussi à trouver les conditions assurant un dépôt pur et solide. A ce propos, nous croyons utile de résumer ci-dessous un travail analogue antérieur qui a été exécuté au Laboratoire de Recherches d'Electrochimie de la Faculté de Sciences de Lyon en 1928-1929, au Laboratoire de Chimie Industrielle; il n'avait jamais été communiqué.

Le chromage électrolytique tel qu'il est pratiqué depuis plusieurs années se fait avec de l'acide chromique comme électrolyte et sur une couche de nickel qui recouvre l'objet en métal usuel à protéger. Or, deux raisons importantes s'opposent au choix de l'acide chromique comme électrolyte :

$(CrO^4)^{--}$ est un anion de sorte que le chrome se transporte au pôle positif sous forme de CrO^4 et non à la cathode sous forme d'ion chrome bi ou tri-valent. Il en résulte que ce n'est qu'après réduction de l'acide chromique en oxyde chromique ou en oxyde chromeux que le chrome étant devenu cation peut apparaître à la cathode et se décharger en donnant un dépôt de chrome métallique.

1° La transformation de l'acide chromique en oxyde chromique ou en oxyde chromeux est une réduction. Si on part de l'acide chromique, elle se fait donc au moyen de l'hydrogène électrolytique et c'est un surplus sur le sel chromique de un Faraday et demi par atome de chrome libéré qu'il faut compter pour obtenir du chrome métallique.

Il n'est guère économique de réduire électrolytiquement l'acide chromique par l'hydrogène.

C'est pour ces raisons que nous avons étudié la possibilité de l'emploi pour le chromage du sulfate chromique $(SO^4)^3Cr^2.18H^2O$ violet dont la constitution chimique représente la forme la plus normale des sels chromiques.

Tout d'abord, nous nous sommes efforcés de déterminer ici si le chrome se dépose à partir des solutions de sels chromeux ou chromiques. Nous nous sommes servis dans ce but de 2 méthodes différentes, à savoir : 1° La mesure directe de la différence de potentiel entre chrome-solution sulfate chromique et entre chrome-solution sulfate chromeux ; 2° La méthode Max Le Blanc.

Ces recherches nous ont montré que :

1° Le dépôt du chrome métallique ne s'effectue qu'à partir des sels chromeux.

2° Les sels chromiques agissent comme dépolorisants sur l'hydrogène cathodique.

3° Le dépôt direct du chrome à partir des sels chromiques sur une cathode métallique est impossible. Le chrome se place dans l'échelle des tensions entre le fer et le zinc. La détermination du potentiel Cr/Cr^{++} nous a montré que cette différence de potentiel variait beaucoup suivant l'état du chrome qui forme l'électrode. Il est possible que la valeur que nous avons obtenue (+ 0,43 volt) ne soit pas encore la valeur maximum. Cette détermination doit s'effectuer avec des précautions spéciales : électrolyte à anion peu oxydant et utilisation de diaphragmes. L'état du chrome métal formant la cathode se modifie avec le temps ; il devient de plus en plus actif en même temps que l'électrolyse se produit.

Ceci fait, nous avons étudié les divers facteurs influençant l'obtention d'un dépôt de chrome métallique adhérent. Nous résumons ci-dessous nos résultats :

a) La concentration du bain doit être de 71 à 100 g. de chrome par litre.

b) La densité du courant doit varier entre 12-28 ampères par dm^2.

c) La température doit rester voisine de 18°.

d) La cathode de cuivre est celle qui fournit le meilleur dépôt de chrome.

e) Une réduction partielle du sulfate chromique en sulfate chromeux avant le commencement du chromage proprement dit est favorable.

f) Des additions au bain de chlorure d'ammonium (le bain doit contenir 0,05 0/0 de chlorure d'ammonium) le sont également.

g) Pour éviter l'appauvrissement du bain en chrome, il faut employer des anodes solubles en chrome.

Le rendement moyen du courant que nous avons enregistré en nous plaçant dans des conditions d'opération optima se chiffre par 25 0/0.

En nous plaçant dans les conditions indiquées ci-dessus, nous avons procédé au chromage de diverses pièces : vis, clefs, plaques cuivrées au préalable et soigneusement nettoyées (condition *sine qua non* pour l'obtention d'un bon dépôt de chrome).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des échantillons à contours réguliers. Les parties creuses ou les parties saillantes se prêtent moins au chromage. Nous avons pu néanmoins obtenir dans plusieurs cas un succès complet.

Le dépôt métallique obtenu était très adhérent et dur.

Parmi les difficultés rencontrées au cours du chromage, nous insisterons sur celle résultant du fait que le métal à déposer ne se répartit pas uniformément quand il s'agit de surfaces planes.

La partie exposée en face de l'anode se chrome mieux que celle qui ne l'est pas.

Pour remédier partiellement à cet inconvénient, il est nécessaire de réaliser deux conditions :

1° Tourner de temps en temps la face de la cathode pour que ses deux parties reçoivent directement le courant qui sort de l'anode.

2° Entretenir une agitation continue pour ne pas laisser les environs de la cathode s'appauvrir en chrome.

Pour obtenir un bon résultat, il fallait aussi que la cathode ne soit pas soumise à des chocs ou des vibrations.

L'échec subi par MM. Britton et Westcott est imputable surtout à l'emploi d'une trop faible concentration en chrome et puis aussi à l'utilisation dans certains cas d'une température relativement élevée (40-60°).

Les meilleurs résultats enregistrés par ces auteurs par l'emploi d'une anode soluble en chrome et par l'addition au bain d'électrolyse de chlorure d'ammonium concordent avec nos propres observations.

N° 49. — Recherches sur la constitution du laccol (1) ; par MM. Gabriel BERTRAND et Georges BROOKS.

(6.3.1933.)

Les précieux objets de laque et les beaux objets laqués de l'Extrême-Orient sont obtenus avec des latex récoltés en incisant le tronc de divers arbres de l'ordre des Anacardiacées, principalement : en Chine et au Japon de *Rhus vernicifera* D. C., en Indochine de *Rhus succedanea* L. fils, au Cambodge de *Melanorrhea usitata* Wall.

La composition chimique du latex de *Rhus vernicifera* a été étudiée la première. En 1882, S. Ishimatsu a séparé de cette secrétion végétale près de 60 0/0 d'une substance oléagineuse soluble dans l'alcool, 6 et demi 0/0 de gomme et 33 et demi 0/0 d'eau. A la substance soluble dans l'alcool et précipitable par l'acétate de plomb il a donné, d'après l'analyse du composé plombique, la formule brute $C^{20}H^{30}O^{2}$ (2). Cette étude a été reprise l'année suivante par H. Yoshida et par O. Korschelt. Selon ces deux chimistes, la substance principale du latex serait de caractère acide et de formule $C^{14}H^{18}O^{2}$. Yoshida l'a appelé acide urushique (3) : il a observé, en outre, que la transformation du latex était sous la dépendance d'une diastase (4).

Le latex de *Rhus succedanea* a été examiné un peu plus tard. En 1894, l'un de nous, opérant sur le produit de l'arbre à laque du Tonkin, lui a trouvé une composition très voisine de celui du Japon, mais a reconnu que le liquide oléagineux était un polyphénol et non un acide, d'où le nom de *laccol* qu'il lui a donné. Quant à la diastase, il a réussi à démontrer qu'elle appartenait à un nouveau type de catalyseurs biologiques, celui des oxydases, et il l'a appelée laccase. Obligé de surseoir à l'étude du laccol, dont il ne pouvait supporter que péniblement les propriétés irritantes, il a du moins mis en évidence, par diverses recherches, que les hydroxyles phénoliques du laccol étaient en situation ortho ou para et que la transformation du latex en laque correspondait à la production d'une sorte de quinone, probablement d'une quinone condensée (5).

Pour définir d'une manière plus complète le mécanisme de formation des laques d'Extrême-Orient et faciliter l'étude des problèmes qui s'y rattachent, il était nécessaire de connaître plus exactement la constitution de l'acide urushique et celle du laccol.

R. Majima, seul ou avec des collaborateurs, a publié à ce sujet, de 1907 à 1922, une longue et très intéressante série de recherches (6). Majima a surtout étudié le principal constituant de l'urushi. Il a constaté, tout d'abord, que c'était, comme dans le cas de l'arbre à laque du Tonkin, non pas un acide, mais un polyphénol : l'acide urushique est devenu ainsi l'urushiol. Il y a dans ce corps deux hydroxyles phénoliques situés en position ortho et une longue chaîne latérale d'hydrocarbure non saturée. Majima suppose l'existence dans cette chaîne de deux liaisons éthyléniques dont les places sont encore à déterminer. Après avoir hésité entre une

chaine en C^{15} et une chaine en C^{16}, il a proposé finalement de représenter l'urushiol par la formule suivante :

$$\begin{array}{c} CH \\ CH\diagup\diagdown C.C^{15}H^{27} \\ CH\diagdown\diagup C.OH \\ C.OH \end{array} = C^{21}H^{32}O^{2}$$

Le même savant a examiné aussi, mais d'une manière moins approfondie, un échantillon de latex d'Indochine. D'après lui, le laccol qui s'y trouve serait un homologue supérieur de l'urushiol avec la formule de constitution :

$$\begin{array}{c} CH \\ CH\diagup\diagdown C.C^{17}H^{31} \\ CH\diagdown\diagup C.OH \\ C.OH \end{array} = C^{23}H^{36}O^{2}$$

Des circonstances nous ayant permis de reprendre l'étude du laccol, nous avons obtenu des résultats qui ne concordent pas entièrement avec la formule proposée par Majima (7). D'après nos expériences, le laccol, que nous sommes parvenus à obtenir pour la première fois à l'état cristallisé, ne renferme qu'une chaine latérale à 16 atomes de carbone et aurait ainsi pour formule :

$$\begin{array}{c} CH \\ CH\diagup\diagdown C.C^{16}H^{29} \\ CH\diagdown\diagup C.OH \\ C.OH \end{array} = C^{22}H^{34}O^{2}$$

Cette conclusion repose sur les propriétés et l'analyse de divers composés et, particulièrement, de dérivés relativement simples du laccol, d'une bonne stabilité, aisément cristallisables, et pouvant être amenés à l'état de pureté complète : ces composés sont les esters diacétique et dipropionique du tétrahydrolaccol.

Sans nous étendre ici sur toutes les expériences que nous avons faites, nous décrirons la préparation, l'analyse et les propriétés des corps qui nous ont conduits à la conclusion ci-dessus formulée.

Le laccol : $C^{22}H^{34}O^{2}$.

Pour obtenir ce principe caractéristique de l'arbre à laque du Tonkin, on traite d'abord le latex par l'alcool fort, ainsi qu'il a été décrit autrefois par l'un de nous (8); on reprend l'extrait alcoolique par l'eau et l'éther; on distille la solution éthérée et l'on obtient le laccol brut, dans la proportion de 75 à 85 0/0 du poids du latex, suivant les échantillons.

Il y a dans ce produit, non seulement du laccol, mais plusieurs

substances assez difficilement séparables, dont une, au moins, renferme de l'azote (9).

La purification par dissolution fractionnée dans des solvants neutres ou par précipitation progressive à l'aide de l'acétate de plomb est fortement gênée par la facilité avec laquelle le laccol s'oxyde au contact de l'oxygène atmosphérique, déjà à la température ordinaire. Le moyen qui nous a le mieux réussi est la distillation fractionnée sous une pression extrêmement réduite.

Quand on essaye de distiller le laccol brut dans le vide de la trompe à eau et même sous la pression réduite à 1 ou 2 millimètres avec une pompe ordinaire de laboratoire, on assiste à une décomposition profonde, un véritable cracking, rappelant tout à fait celui qui a été décrit par R. Majima et S. Chô à propos de l'urushiol (10) : il se dégage un mélange de gaz et de vapeurs, parmi lesquels des carbures saturés et non saturés, une petite quantité de pyrocatéchol aisément condensable à l'état cristallisé (11), du laccol de coloration jaune d'or, et il reste une proportion importante de liquide brun difficilement distillable, qui se prend en masse amorphe par refroidissement. Cette décomposition devient de moins en moins sensible au fur et à mesure des redistillations successives, de sorte que l'on finit par obtenir un laccol passant avec une faible décomposition seulement entre + 280 et + 290° sous la pression de 10 à 15 millimètres. Le rendement atteint environ 30 0/0 du poids du laccol brut. C'est alors un liquide oléagineux, de coloration jaune pâle, brunissant assez rapidement au contact de l'air. Le froid augmente sa viscosité et y fait apparaître une certaine quantité de cristaux, suffisante pour donner à la masse une consistance pâteuse, mais insuffisante pour en permettre pratiquement l'extraction.

Les résultats sont beaucoup meilleurs lorsqu'on distille le laccol brut sous pression très réduite, ne dépassant pas un vingtième de millimètre. Il n'y a pour ainsi dire plus alors de cracking, la distillation se fait régulièrement, on peut utiliser avec avantage un séparateur (12) et l'on obtient, après deux à trois passages, nu cœur de distillation passant vers + 220° (13) et atteignant jusqu'aux deux tiers du poids du laccol brut.

Ce laccol est aussi un liquide légèrement teinté de jaune, parfois même incolore au moment de sa condensation, mais qui jaunit, puis brunit assez rapidement à l'air. Sa densité à + 22° a été trouvée égale à 0,9963 et son indice de réfraction pris sur une goutte avec l'appareil d'Abbe, de 1,5046 à la température de + 20°.

Placé dans une armoire refroidie vers + 5°, il n'a pas tardé à se prendre en une masse solide, blanche, entièrement cristallisée, fusible seulement à + 23°. Pour déterminer ce point de fusion, nous avons enfermé du laccol fraîchement distillé, par portions d'une dizaine de grammes, dans des tubes de verre que nous avons scellés sous vide, et nous avons plongé ces tubes dans des bains d'eau maintenus à des températures variées ; les cristaux, entièrement fusibles à + 23°, se reformaient déjà, quoique lentement et devenaient alors très nets, par un abaissement d'un degré et même d'un demi-degré. Dans ce cas, ils affectaient la forme de

lamelles allongées et réunies en groupes sphériques, facilement reconnaissables.

Diacétyllaccol : $C^{26}H^{38}O^{4}$

On a chauffé quelques heures à l'ébullition un mélange de laccol (20 g.) et d'anhydride acétique pur en excès (200 g.), on a chassé par distillation le réactif non employé et dilué le résidu dans de l'éther. La solution éthérée a été lavée avec du carbonate de sodium au dixième, puis évaporée dans le vide au bain-marie pour chasser l'étber. Le produit brut, séché dans le vide sur de la chaux vive, a été soumis à la distillation sous pression réduite. Il a passé, entre + 240 et + 250°, à la pression de 0,5 mm. et à la vitesse d'une à deux gouttes par seconde, un liquide faiblement teinté de jaune citron, non colorable en solution alcoolique par le perchlorure de fer, entièrement formé de diacétyllaccol. Le poids obtenu représentait 95 0/0 du rendement théorique.

Densité à + 22° : 0,9774.

Indice de réfraction : sur une goutte, avec l'appareil d'Abbe, à la température de + 22° : 1,4761.

Dosage de groupes acétyles (par la méthode décrite plus loin au sujet de l'acétylhydrolaccol) :

Analyses. — I. Subst., 0,2996 g.; HONa $n/10$ = 14,4 cm³; acide acétique trouvé : 28,83 0/0. — II. Subst., 0,2820 g.; HONa $n/10$ = 13,6 cm³; acide acétique trouvé : 28,93 0/0.

Le calcul indique 28,98 0/0 pour la formule $C^{22}H^{32}(O.CO.CH^{3})^{2}$.

Le tétrahydrolaccol : $C^{22}H^{38}O^{2}$

Préparation. — Le laccol est aisément transformé en tétrahydrolaccol par fixation d'hydrogène gazeux, à la température ordinaire, sous l'influence de noir de platine. Voici comment nous avons réalisé cette transformation.

Dans le flacon à réaction L de l'appareil représenté ci-après, on introduit, par la tubulure A, 1,5 g. de noir de platine préparé exactement suivant la méthode de O. Loew (14); on verse 25 g. de laccol fondu qui s'étend à la surface du noir de platine, puis on ajoute 50 cm³ d'alcool absolu. Si l'on introduisait le noir de platine dans la solution alcoolique de laccol, il pourrait y avoir inflammation du mélange de vapeur d'alcool et d'air à l'intérieur du flacon. La tubulure A est alors munie de son bouchon et de son robinet, on fait passer, arrivant en R, un fort courant d'hydrogène, et, lorsque l'air du flacon à réaction est complètement chassé, on ferme le robinet terminal, placé en A.

Par une manœuvre des robinets R, R¹ et R² ainsi que de la fontaine F, qui peut être abaissée et remontée à volonté, on remplit l'éprouvette graduée avec de l'hydrogène, puis on ferme le robinet d'arrivée R. En établissant la concordance des niveaux de l'eau en F et en E avant de fermer les robinets d'arrivée de l'hydrogène, on a le moyen de mesurer le volume du gaz renfermé dans l'éprouvette, à la pression et à la température du laboratoire. On met en

marche la machine à secouer, non représentée sur la figure, dans le berceau de laquelle repose le flacon à réaction.

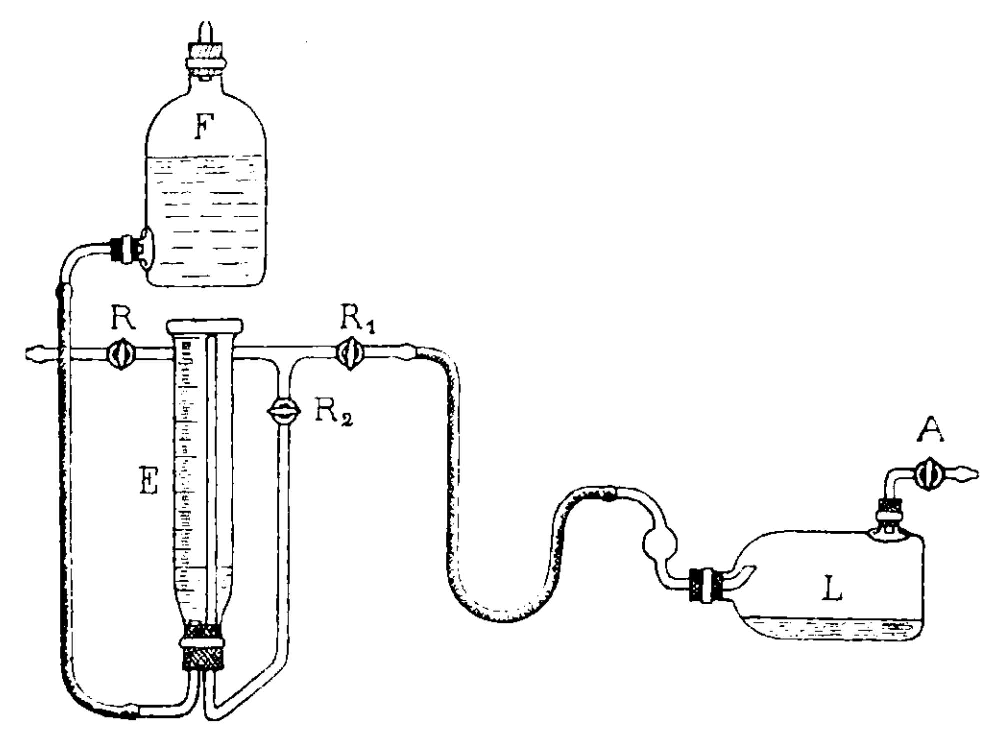


Fig. 1.

L'absorption de l'hydrogène commence aussitôt et l'eau de la fontaine monte dans l'éprouvette. Lorsque celle-ci est vide d'hydrogène, on la remplit par une nouvelle manœuvre, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le niveau de l'eau dans l'éprouvette cesse de monter par agitation du flacon. Au début, l'absorption de l'hydrogène est très rapide et le mélange en réaction s'échauffe; elle se ralentit ensuite de plus en plus, de sorte qu'il faut beaucoup plus de temps pour fixer la seconde moitié du gaz que la première.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération :

Volumes d'H^2 absorbés en cm^3 (15)	Temps comptés à partir du début	Temps pour absorber 500 cm^3
500	3 minutes	3 minutes
1.000	7 —	4 —
1.500	22 —	15 —
2.000	42 —	20 —
2.500	75 —	33 —
3.000	123 —	48 —
3.500	195 —	72 —

Après environ 3 heures d'agitation, l'hydrogène n'étant plus absorbé d'une manière appréciable, la solution alcoolique a été filtrée, pour séparer le platine (16) : elle a fourni, par distillation au bain-marie, sous pression réduite, un résidu moins coloré que le laccol primitif, qui s'est solidifié par simple refroidissement.

Purification. — Nous avons d'abord essayé de purifier l'hydrolaccol brut, obtenu dans l'opération précédente, en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans le benzène et en pressant chaque

fois les cristaux entre des lits de papier à filtre; mais ce procédé occasionnant de fortes pertes, nous avons recouru à la distillation fractionnée dans le vide de la trompe à eau.

Après douze distillations effectuées dans un ballon de Ladenburg à deux boules, nous avons recueilli une substance à peu près pure, passant entre + 265 et + 275 degrés sous une pression de 8 à 10 millimètres (17).

Propriétés. — L'hydrolaccol ainsi purifié est facilement soluble à froid dans l'alcool à 95°, l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole et l'acide acétique. En le cristallisant dans le xylène, on l'obtient en aiguilles très fines, fusibles à + 62°,6 (corrigé) en tube capillaire. Majima et Chiba avaient trouvé pour la même substance : + 63-64°.

La densité à la température de + 64° est de 0,9125.

En solution alcoolique l'hydrolaccol présente les mêmes réactions colorées que le laccol. Il devient vert par le chlorure ferrique à 1 0/00; si on ajoute alors quelques gouttes de bicarbonate de sodium à 10 0/0 la coloration devient rose; avec la soude elle devient rouge violacée. En employant le réactif Denigès, la zone de séparation est rouge surmontée d'un anneau verdâtre. Avec l'acétate de plomb, on a un précipité blanc. La solution ammoniacale de NO^3Ag est réduite ainsi que la liqueur cuproalcaline. En solution acétique le brome est absorbé. Ces réactions montrent que les deux oxhydryles phénoliques n'ont pas été touchés par l'hydrogénation.

Analyse élémentaire. — La combustion a donné les résultats suivants :

Substance	CO^2	H^2O	C 0/0	H 0/0
0,2744	0,7954	0,2753	78,92	11,40
0,2547	0,7360	0,2593	78,79	11,37
0,2806	0,8144	0,2875	79,05	11,42
0,2747	0,7927	0,2826	78,83	11,50
0,2499	0,7246	0,2590	79,07	11,59
Calculé pour $C^{22}H^{38}O^2$			79,04	11,38

Poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire de l'hydrolaccol a été faite par cryoscopie dans du phénol. Le dépressimètre d'Eykmann a donné dans ce cas des résultats excellents.

Voici les chiffres obtenus avec les corps servant de comparaison et ceux donnés par l'hydrolaccol, en prenant 72 comme constante de congélation du dissolvant :

Corps	Poids de substance en g.	Poids du phénol en g.	Abaissement	Poids moléculaire	
				Trouvé	Calculé
Naphtalène	0,236	13,7210	1°016	132	128
Gaïacol	0,1228	13,2905	0°537	124	124
Hydrolaccol	0,3123	14,0457	0°478	335	334
—	0,1361	12,8068	0°230	332	·
—	0,4060	11,9419	0°730	335	·

La composition centésimale et le poids moléculaire correspondent bien à la formule $C^{22}H^{38}O^2$ d'un tétrahydrolaccol.

Tétrahydro-laccolate de plomb. — Nous avons préparé ce com-

posé en ajoutant à 0,7 g. d'hydrolaccol dissous dans 20 cm^3 d'alcool à 95° 1,4 g. d'acétate de plomb dissous dans un peu d'eau. Le précipité blanc a été recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool à 90° et séché dans le vide sulfurique. Il a donné à l'analyse, le plomb étant dosé à l'état de sulfate par chauffage direct de la substance avec un excès d'acide sulfurique :

Substance en g.	Poids de Pb	Trouvé 0/0
0,157	0,0597	38,08
0,471	0,2022	38,11
Calculé pour $C^{22}H^{36}O^{2}Pb$...		38,39

Diacétyl-tétrahydrolaccol : $C^{26}H^{42}O^{4}$

Préparation. — On chauffe doucement dans un ballon de 150 cm^3 muni d'un réfrigérant ascendant à air 6 g. d'hydrolaccol pur et 60 g. d'anhydride acétique fraîchement distillé. L'addition de chlorure de zinc n'est pas nécessaire. La réaction se manifeste immédiatement et la solution colorée commence à s'éclaircir. On maintient à l'ébullition pendant dix heures. Puis, après avoir laissé refroidir, on précipite le dérivé diacétylé dans un excès d'eau froide; on l'essore; on le lave avec de l'eau contenant du carbonate de sodium pour enlever l'excès d'anhydride acétique et on termine le lavage à l'eau distillée. Le produit brut est placé pendant quelques jours dans le vide, sur de la chaux vive, pour éliminer toute trace d'anhydride et d'acide libre. On le fond ensuite avec un peu d'alcool méthylique; on laisse refroidir complètement et on passe la masse solide à la presse entre deux lits de papier à filtre. On obtient ainsi des cristaux blancs, en paillettes. Le rendement est presque théorique.

Purification. — Avant l'analyse ces cristaux ont été purifiés d'une manière définitive par fractionnement avec de l'alcool méthylique à 98 0/0, jusqu'à solubilité constante.

Pour cela 2 g. de substance ont été agités dans un flacon avec 20 cm^3 d'alcool méthylique, pendant 24 heures, à l'aide d'une roue hydraulique, à la température du laboratoire. La solution saturée a été décantée, après repos, et sa concentration déterminée par évaporation d'une partie aliquote. La partie non dissoute a été additionnée de 20 cm^3 d'alcool méthylique et soumise de nouveau à l'agitation. Cette opération a été répétée jusqu'à solubilité constante (tableau I) :

TABLEAU I.

Fractionnements	Température	Solubilité 0/0	Points de fusion
I	21°	0.428	+ 52°
II	20°	0.320	+ 56°
III	21°	0.326	+ 56°
IV	19°	0.240	+ 58°7
V	19°	0.240	+ 58°7
VI	18°	0,240	+ 58°7

Propriétés. — Les portions alcooliques dont la concentration était égale ont été jointes au résidu et, après avoir recristallisé

dans l'alcool méthylique à chaud, on a obtenu un corps pur, fondant à + 58°,7 (corr.).

Le dérivé diacétylé ainsi obtenu est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme, etc. En solution acétique il ne décolore pas le brome et en solution dans l'alcool, il ne colore pas le chlorure ferrique.

Dosage des groupes acétyles. — Le dosage des groupes acétyles est basé sur une saponification au moyen de l'acide sulfurique dilué (18) mettant en liberté le reste acétique et sur un titrage volumétrique de l'acide volatil. La formation possible d'acide sulfureux gênerait le dosage. Pour éviter des déterminations erronées, on ajoute une goutte de solution concentrée de sulfate ferrique et l'on s'arrange de façon à éviter la concentration de l'acide sulfurique dans lequel le produit est dissous. Détails importants dans ce genre d'opération.

Technique. — On se sert de l'appareil de G. Bertrand pour le dosage des acides volatils (19).

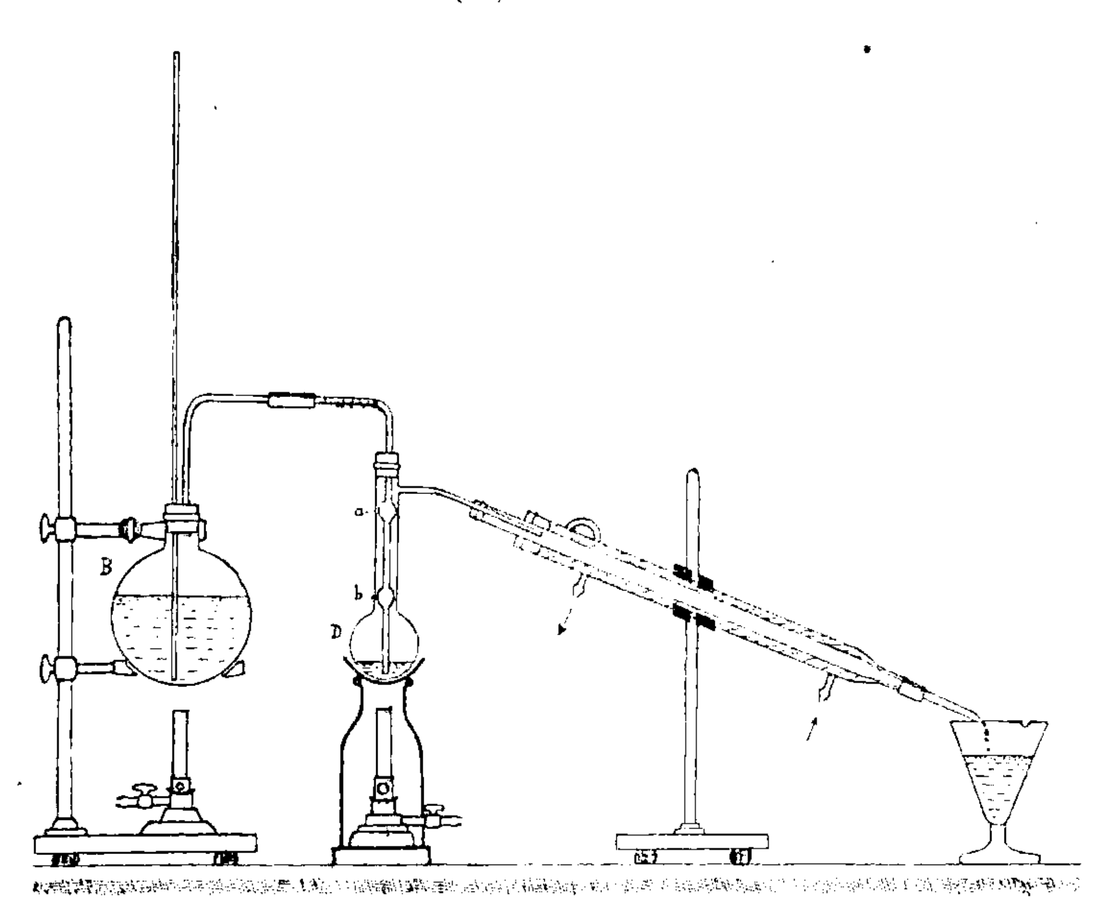


Fig. 2.

La substance est pesée dans un très petit tube à essai que l'on introduit dans le ballon D à l'aide d'un fil de fer fixé au tube plongeant par un anneau en caoutchouc. Ce dispositif commode évite toute perte de produit. On adapte le ballon au réfrigérant, puis on le met en relation avec un ballon B, d'environ un litre de capacité, contenant de l'eau que l'on porte à l'ébullition. Le cou-

rant de vapeur barbotte dans la solution sulfurique et entraîne l'acide acétique. On évite tout entraînement mécanique du liquide grâce aux deux ampoules *a* et *b* dont est muni le tube qui plonge dans le ballon D. Il est indispensable de chauffer celui-ci au moyen d'une petite flamme de manière à ce que le volume primitif n'augmente pas par la condensation de la vapeur d'eau. Si on néglige cette précaution, l'acide acétique se dilue beaucoup dans le ballon D et l'entraînement devient interminable. Il ne faut pas non plus chauffer trop pour éviter la concentration de l'acide sulfurique et la carbonisation de la matière organique.

En opérant soigneusement, le dosage peut être terminé en 20 à 30 minutes. L'acide acétique libéré est recueilli dans un verre à pied et on titre le distillat au fur et à mesure, en présence d'une ou deux gouttes de phtaléine du phénol, avec de la soude décarbonatée *n*/10.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Par comparaison avec le diacétyl-pyrocatéchol :

Substance en g.	HONa *n*/10 en cm³	Acide acétique 0/0
0,350	35,4	61,54
Calculé pour $C^6H^4(OCOCH^3)^2$.		61,85

2° Avec le diacétyl-tétrahydrolaccol :

Substance en g.	HONa *n*/10 en cm³	Acide acétique 0/0
0,3410	16,0	28,15
0,2575	12,3	28,66
0,5140	24,4	28,48
Calculé pour le diacétyl-tétrahydrolaccol $C^{22}H^{36}(OCOCH^3)^2$		28,70
Calculé pour le monoacétyl-tétrahydrolaccol $C^{22}H^{37}(OH)(OCOCH^3)$		15,95

Analyse élémentaire. — Le diacétyl-tétrahydrolaccol a donné les chiffres suivants :

Substance en g.	Combustion	
	Carbone 0/0	Hydrogène 0/0
0,2087	74,20	10,60
0,3101	74,02	10,32
0,2219	73,99	10,23
0,1511	74,26	10,22
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^3)^2$	74,64	10,05

Poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire a été faite dans le phénol :

Substance en g.	Poids du phénol	Abaissement	P. M. trouvé
0,3218	12,6367	0°440	426
0,3456	14,8636	0°405	413
0,5422	12,2480	0°770	414
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^3)^2$			418

Dipropionyl-tétrahydrolaccol : $C^{28}H^{46}O^{4}$

Préparation. — Pour obtenir le composé on chauffe pendant deux heures au réfrigérant ascendant un mélange de 10 g. d'hydrolaccol et de 6,5 g. de chlorure de propionyle fraîchement distillé ; on élimine l'excès de chlorure par distillation. Le résidu est repris par de l'alcool butylique à chaud. Après avoir débarrassé les cristaux de presque toutes les impuretés en les pressant entre deux couches de papier à filtre, on continue à les purifier par une série de cristallisations dans l'alcool absolu jusqu'au point de fusion constant. Ils se présentent sous la forme de paillettes incolores, légères et brillantes.

Rendement en substance pure 3,5 g.

Propriétés. — Le dérivé dipropionylé ainsi obtenu est fusible à + 34°8 (corrigé) en tube capillaire. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, sa fonction phénolique est donc entièrement bloquée par les restes d'acide.

Le dipropionyl-tétrahydrolaccol est très soluble dans l'alcool, l'ether, le benzène, le chloroforme, l'acétone.

Analyse. — Traité dans les mêmes conditions que le dérivé acétylé, Il a donné, en acide propionique :

Substance en g.	HONa n/10 en cm³	Acide propionique 0/0
0,323	14,5	33,21
0,484	21,7	33,17
Calculé pour $C^{22}H^{34}(OCOCH^{2}CH^{3})^{2}$....		33,15

Cryoscopie. — La détermination du poids moléculaire a été faite, cette fois encore, dans le phénol, avec l'appareil d'Eykmann.

Substance en g.	Phénol	Abaissement	P. M. trouvé
0,302	13,627	0°357	447
0,453	13,428	0°549	443
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^{2}CH^{3})^{2}$...			446

CONCLUSIONS.

L'ensemble des faits observés et des résultats quantitatifs obtenus au cours des recherches que nous venons d'exposer démontrent que le laccol extrait du latex de l'arbre à laque du Tonkin possède la formule :

$$C^{6}H^{3}(OH)^{2}C^{16}H^{29}$$

et s'apparente, par conséquent, à la fois à deux principes immédiats très répandus dans les organismes vivants : au pyrocatéchol, par son noyau cyclique, et à l'acide palmitique, par sa longue chaîne latérale.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Ce mémoire est le développement d'une note publiée l'année dernière dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. 195 1932; p. 405).

(2) *Mem. of Manchester literary and philosophical Soc.* (7), 1882, t. 3, p. 249.

(3) Du nom *urushi* du latex de l'arbre à laque au Japon.

(4) H. YOSHIDA, *J. Chem. Soc.*, 1883, t. 43, p. 472; H. YOSHIDA et O. KORSCHELT, *Trans. As. Soc. Japan*, 1883, t. 12, p. 182.

(5) Gab. BERTRAND, *C. R.*, 1894, t. 118, p. 1215; 1895, t. 120, p. 266; 1896, t. 122, p. 1132; 1903, t. 137, p. 1269; *Ann. Chim. Phys.* (7), 1897, t. 12, p. 115, etc.

(6) Dans les *Ber. dtsch. chem. Ges.*, et rassemblés dans *Untersuchungen über den Japanlack*, Tokyo, 1924.

(7) Cette discordance est explicable par les difficultés du problème à résoudre : le laccol est pour la plupart des personnes très pénible à manier, il s'oxyde assez rapidement dès la température ordinaire, supporte mal l'action de la chaleur et ne présente qu'un petit nombre de caractères permettant de le séparer des substances qui l'accompagnent; enfin la grandeur de sa molécule atténue sensiblement la valeur des résultats de l'analyse élémentaire.

(8) Gab. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. 2, p. 717.

(9) A. TSCHIRCH et A. B. STEVENS, ont signalé, en 1905, la présence de l'azote dans le résidu oléagineux extrait du latex par l'alcool: ils ont remarqué aussi qu'une partie de ce résidu était peu soluble dans l'éther de pétrole. *Arch. Pharm.*, 1905, t. 243, p. 504.

(10) R. MAJIMA et S. CHÔ, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 4390 et *Journ. of College Sci. Imp. Univ.*, Tokyo, 1908, t. 25.

(11) Fusible à + 104°5 au bloc Maquenne, après purification dans le benzène.

(12) Nous nous sommes servis de l'appareil décrit par G. Bertrand dans *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. 29, p. 778.

(13) A cause du point d'ébullition élevé du liquide et de la forte densité de la vapeur, cette température varie sensiblement avec la forme et les dimensions du ballon distillatoire; elle varie naturellement aussi avec la vitesse de distillation.

(14) O. LOEW, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1890, t. 23, p. 289. Il faut apporter le plus grand soin à la préparation de ce catalyseur, car de faibles modifications dans la conduite de l'opération peuvent en réduire l'activité. Nous indiquerons à cause de cela, avec quelques détails, le mode opératoire dont nous nous sommes servis. On attaque le platine par un mélange de 4 parties de ClH de $d = 1,19$ et d'une partie de NO^3H de $d = 1,33$. On chauffe doucement jusqu'à dissolution complète du métal. On évapore alors à siccité et, à deux reprises, on traite le résidu par ClH en évaporant chaque fois à sec. Ce traitement a pour but d'éliminer les composés nitrés dont la présence est nuisible. On dissout 10 g. de chlorure de platine ainsi obtenu dans 12 cm^3 d'eau (sans s'inquiéter d'un peu de chlorure platineux, insoluble, provenant de l'évaporation à sec et dont la présence ne gêne pas le reste de l'opération). On ajoute 14 cm^3 d'aldéhyde formique à 40-50 0/0. Le liquide est refroidi dans la glace. On verse alors goutte à goutte, une solution de 10 g. de soude caustique dans 15 cm^3 d'eau, en ayant soin d'agiter constamment et d'éviter toute élévation de température. Cette addition exige une heure et demie; le mélange est alors abandonné jusqu'au lendemain. On filtre à la trompe ; le filtrat est légèrement jaunâtre et

contient un peu de chlorure de platine non réduit que l'on peut recueillir en chauffant la solution au B. M. La filtration terminée, on lave le platine; mais bientôt, ce métal finement divisé commence à absorber l'oxygène d'une façon assez vive, la température s'élève vers 50° et, avec de petits crépitements, cette boue se transforme en une masse poreuse et légère. Après un repos de plusieurs heures, on recommence le lavage jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus aucun louche avec le nitrate d'argent. Cette dernière précaution est très importante. Le noir, bien lavé, est mis à sécher dans le vide sulfurique et peut être employé dès le lendemain.

(15) A la pression de 740 mill. et à température de + 20°.

(16) Ce platine doit être lavé, séché et calciné, puis transformé en chlorure et précipité de nouveau par le formol et la soude, car il a perdu la plus grande partie de son activité.

(17) Même observation que pour le laccol au sujet de la température de distillation.

(18) 2 cm³ d'acide sulfurique et 1 cm³ d'eau.

(19) Décrit dans : G. Bertrand et P. Thomas, *Guide pour les manipulations de Chimie biologique*, 3e édition, Paris, 1919, Dunod et Pinat, éditeurs.

N° 50. — Action des électrons sur l'iodure d'azote et sur quelques autres explosifs; par J. J. TRILLAT et H. MURAOUR.

(15.3.1933.)

S. Roginsky a récemment publié dans le *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion BIH5* (1932) le résultat d'essais exécutés en bombarbant de la nitroglycérine par des électrons. Cet expérimentateur n'a pas observé de réaction explosive mais seulement une lente décomposition (4 à 10 molécules de nitroglycérine décomposées par chaque électron).

Nous avons jugé intéressant d'étudier l'action des électrons sur un explosif particulièrement sensible, l'iodure d'azote. L'expérience a été exécutée dans les conditions suivantes :

L'explosif avait été préparé par action d'une solution alcoolique d'iode sur une solution aqueuse d'ammoniac. Le précipité a été filtré et lavé deux fois à l'alcool. Le filtre a été alors divisé en fragments qui, après séchage à l'air, ont été utilisés pour les expériences.

A titre de comparaison nous avons également soumis à l'action des électrons les explosifs suivants :

Acide picrique; picrate de plomb; trinitrotoluène; coton poudre sec à 13,8 0/0 d'azote; mélange de 50 0/0 coton collodion et 50 0/0 nitroglycérine; hexogène cristallisé (dérivé nitré de l'hexaméthylènetétramine); poudre colloïdale à 50 0/0 nitroglycérine; poudre colloïdale de 25 0/0 nitroglycérine et 9 0/0 de centralite. Nous avons utilisé pour ces expériences un tube Coolidge-Lenard à grande puissance, destiné à fonctionner sous 250 kilovolts. L'appareil est constitué par une partie centrale mise au sol reliée aux pompes ;

cette partie centrale supporte, au moyen de rodages, deux ballons de verre dont l'un contient le filament, et dont l'autre se termine par une fenêtre en cuivre rouge, refroidie par l'eau. Cette fenêtre est percée de trous obturés par une feuille d'aluminium de 1/100 mm. d'épaisseur (1).

Dans ces expériences, pour plus de commodité, la partie anodique (fenêtre) était reliée à la partie centrale et mise ainsi au sol. Le régime utilisé a été de 100 kilovolts-10 miliiampères ; dans ces conditions, les électrons sortent à l'air libre et font un parcours de plusieurs centimètres. Les phénomènes divers (lueurs, réactions chimiques, etc.) qui se produisent ont été décrits par M[lle] Y. Gauchois, *Journal de Physique*, p. 512, nov. 1932.

Les explosifs étaient déposés sur une petite plaquette de bois, et celle-ci était approchée à un demi-centimètre environ de la fenêtre de sortie des électrons. Toute la surface exposée se trouve ainsi abondamment bombardée; les temps d'exposition ont été de 10 à 15 secondes, afin d'éviter des effets thermiques dus au bombardement.

Dans aucun cas, les explosifs ainsi étudiés n'ont explosé, pas même l'iodure d'azote : ce dernier cependant détonnait si, immédiatement après l'exposition, il était soumis au moindre choc.

(1) Cet appareil, destiné à d'autres expériences, sera décrit en détail ultérieurement.

ETUDE DES CARACTÈRES ESSENTIELS
DE L'EFFET RAMAN
ET SON APPLICATION A LA CHIMIE MINERALE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 12 mai 1932.

Par Henri VOLKRINGER

Agrégé de l'Université, Docteur ès Sciences.

Lorsqu'on éclaire un milieu homogène transparent au moyen d'un rayonnement monochromatique de fréquence N, une partie de l'énergie incidente est réfléchie, une partie est transmise, une partie est absorbée et une partie est diffusée dans toutes les directions.

Si on examine au spectrographe la lumière qui est ainsi diffusée, par exemple en se plaçant à 90° de la direction incidente, on se trouve en présence d'un certain nombre de phénomènes que l'on peut classer en trois groupes :

1° On constate l'existence du rayonnement de fréquence N. C'est ce que l'on appelle la raie de diffusion fondamentale. Mais cette raie a subi un élargissement dissymétrique : son maximum s'est légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Ce phénomène fut découvert par Cabannes en 1924 et le déplacement, mesuré à l'aide d'un interféromètre est de l'ordre de quelques centièmes d'angström.

2° De chaque côté de la raie de diffusion fondamentale apparaissent en son voisinage immédiat des spectres secondaires. Ces spectres sont continus dans le cas des liquides et des solides (travaux de Cabannes et Daure 1928) et Rasetti a montré en 1929 qu'ils sont au contraire résolus en bandes très fines dans le cas des gaz. Leur étendue est de quelques dizaines d'Å et leur intensité est inférieure au dixième de l'intensité de la raie fondamentale.

3° Enfin de chaque côté de la raie fondamentale et à grandes distances de celle-ci apparaissent des raies (ou des bandes étroites) en nombre généralement petit, et nous verrons qu'on peut représenter les fréquences de ces raies ou bandes par $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$, etc. $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, etc. N désignant la fréquence de la radiation monochromatique incidente et n_1, n_2, n_3, des nombres qui caractérisent le milieu diffusant.

L'ensemble des radiations correspondant à ces trois groupes de phénomènes constitue le spectre de la lumière diffusée.

Cette lumière diffusée est évidemment en rapport avec la nature chimique du milieu diffusant et il y a là un moyen spectroscopique d'avoir des renseignements sur la structure de ce milieu.

Par exemple le déplacement et l'élargissement de la raie fondamentale de même que son degré de polarisation, peuvent nous donner de précieux renseignements sur la structure et la symétrie du milieu diffusant. Mais nous n'examinerons dans ce qui va suivre qu'un seul groupe de phénomène, le troisième qui constitue à proprement parler l'effet Raman.

Quelques mots d'histoire.

Ce phénomène fut aperçu dès 1922 par C. V. Raman alors qu'il faisait des recherches sur la diffusion de l'eau de mer, ayant été frappé a-t-il dit, par la couleur profondément bleue de la mer Rouge.

L'année suivante Raman annonçait que la diffusion de l'eau pure et celle de l'alcool étbylique étaient accompagnées d'un faible rayonnement de longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde de la raie excitatrice.

Krishnan en 1925 observait le même phénomène pour huit autres liquides purs. Cette découverte fut présentée sous la forme d'une faible fluorescence d'une nouvelle espèce et parut dans un journal n'ayant qu'un petit nombre de lecteurs. Ce n'est que trois ans plus tard en mars 1928 que parut dans le *Journal de Physique de l'Inde* le premier mémoire important sur la question.

Il convient de signaler, au cours de cet exposé historique succinct, qu'indépendamment de Raman, Landsbert et Mandelstam, étudiant en Russie la lumière diffusée par les cristaux observaient aussi la présence de raies dont la longueur d'onde varie avec la longueur d'onde de la raie fondamentale (résultats publiés en mai 1928).

Depuis, ce fut, de tous les points du globe, une véritable ruée vers l'étude de ce phénomène et actuellement plusieurs centaines de mémoires ont déjà paru sur ce sujet.

Nous allons voir que ce succès est amplement justifié par le fait que l'effet Raman constitue à l'heure actuelle une des méthodes de spectroscopie moléculaire les plus parfaites.

Caractères de l'effet Raman.

Les études tout d'abord qualitatives ne tardèrent pas à faire ressortir les points essentiels suivants :

1° *Le spectre Raman n'est pas analogue à un spectre de fluorescence.* En effet lorsqu'un rayonnement provoque la fluorescence d'une substance, le spectre de fluorescence est indépendant de la fréquence du rayonnement qui l'a provoqué. Or, dans l'effet Raman, la position des raies Raman dépend de la position de la raie excitatrice et c'est la différence de fréquence entre la fréquence de la raie excitatrice et la fréquence d'une raie Raman qui est indépendante de la fréquence de la raie excitatrice.

2° *Le spectre Raman ne peut pas être considéré comme un « Effet Compton »* car la position des raies Raman dépend de la nature du corps diffusant et de plus on observe des raies Raman dont la fréquence est supérieure à la fréquence de la raie excitatrice. On est donc en présence d'un phénomène nouveau.

3° *L'effet Raman est un phénomène extrêmement général.* Il est observable quel que soit l'état physique du milieu diluant. On l'a observé avec des liquides, des gaz, des vapeurs et des solides soit sous la forme de cristaux soit sous la forme de solides amorphes. A chaque corps étudié correspond un spectre Raman qui lui est propre.

L'étude d'un tel phénomène peut se poursuivre dans trois directions principales:

1° On peut faire tout d'abord une étude physique du phénomène. Ceci consistera à prendre un milieu diffusant déterminé et à étudier dans ce cas la position des raies, la formation éventuelle de séries, l'intensité relative de ces mêmes raies, leur état de polarisation, etc.

2° On peut également faire une étude en quelque sorte chimie physique en reprenant pour divers corps chacune des études ci-dessus et en voyant comment la position des raies, leurs intensités relatives, leur état de polarisation, etc., varient avec la nature chimique du milieu diffusant.

3° Enfin on peut, dans un troisième groupe de recherches, faire une étude théorique et donner une interprétation de ce phénomène en le rapprochant d'autres phénomènes connus. En particulier, on peut essayer de relier le spectre Raman d'un corps à la représentation architecturale moléculaire que nous avions admise par ailleurs pour ce corps ou bien, au contraire, on peut parcourir le chemin inverse et essayer de nous représenter la structure moléculaire en prenant comme point de départ les résultats tirés des spectres Raman.

Ce sont évidemment les deux dernières parties, qui intéressent surtout les chimistes, mais il m'a paru nécessaire d'indiquer les principaux résultats obtenus par les physiciens afin que les chimistes se rendent bien compte des possibilités d'utilisation du nouvel outil qui vient d'être mis à leur disposition.

Dans ce qui va suivre nous allons indiquer tout d'abord les principales techniques expérimentales qui permettent l'obtention et l'étude de l'effet Raman.

Principales techniques expérimentales.

Toute installation destinée à l'étude de l'effet Raman comporte trois parties essentielles : une source lumineuse, un dispositif permettant de supporter le milieu diffusant et de l'éclairer et un appareil dispersif. Il importe de remarquer que la lumière diffusée étant peu intense la question de luminosité jouera un rôle primordial.

Sources lumineuses.

Etant donné la nature même de l'effet Raman, on a intérêt à utiliser une source lumineuse donnant un spectre de raies comportant le moins grand nombre de raies possible. On ne signale donc que pour mémoire l'emploi fait par Raman au cours de ses premières expériences d'une portion de la lumière solaire isolée au moyen de filtres.

En pratique, la source lumineuse la plus utilisée est la lampe à vapeur de mercure. On trouve en effet dans le commerce un très grand nombre de modèles. Certains fonctionnent sur courant continu, d'autres sur courant alternatif.

Il est préférable de prendre une lampe en quartz non pas, en général, à cause de la transparence du quartz à l'ultra-violet, mais parce qu'une lampe en quartz peut, sans risque de rupture, être *poussée* davantage et posséder ainsi un éclat bien supérieur. Avec un tube lumineux horizontal de 7 cm. à 12 cm. de longueur on obtient des intensités qui peuvent atteindre 3.000 bougies.

Ces lampes possèdent comme on voit, un très grand éclat, mais la densité de la vapeur de mercure qui s'y trouve peut être considérable car la pression y atteint plusieurs atmosphères. Il en résulte que la lumière émise dans ces conditions renferme un spectre continu dont la partie visible a son maximum à 0,512 μ et ce spectre continu gêne grandement l'observation des raies Raman.

On a essayé de remédier à cet inconvénient en refroidissant le tube soit par immersion dans l'eau, soit par un courant d'air. La densité de vapeur est moindre et le spectre ne comporte plus que les raies d'arc, mais l'éclat de la lampe est alors fortement diminué (même l'éclat des raies d'arc). De plus, l'intensité relative du spectre ultra-violet est ainsi augmentée et en particulier l'intensité de la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å.

Ceci peut être un avantage, par exemple dans l'étude de la lumière diffusée par les gaz, mais en général, l'émission d'un spectre ultra-violet par la source lumineuse est un inconvénient notamment à cause des réactions photochimiques qui modifient le milieu en expérience.

Certains auteurs, en particulier Wood, ont préconisé l'usage d'un tube à hélium comme source lumineuse. L'hélium possède en effet un spectre d'arc ne comportant pas un trop grand nombre de raies et contenant entre autres une raie forte pour $\lambda = 3889$ qui convient particulièrement bien à la pratique de l'effet Raman.

Dans ce cas on peut donner au tube à hélium la forme d'un serpentin qui entoure le milieu à étudier. Mais même en faisant fonctionner le tube sous 20.000 volts avec un débit de 25 m. A. son éclat n'est pas comparable à celui de l'arc au mercure.

On a également proposé (Krishnamurti) d'utiliser un arc au cadmium qui donne deux raies dans le vert ($\lambda = 4800$ et $\lambda = 5086$) et une raie dans le rouge ($\lambda = 6439$) on encore (Bates-Taylor) un arc entre électrodes formées d'un amalgame de Cd et Sn. Ces sources lumineuses ne sont intéressantes que si les corps étudiés absorbent fortement les parties les plus réfrangibles du spectre visible.

Filtres.

Quelle que soit la source lumineuse utilisée, le spectre de cette source comporte toujours un assez grand nombre de raies. Chaque raie excitatrice suivant son intensité propre donne naissance à un spectre Raman plus ou moins complet, ces spectres peuvent se chevaucher et la détermination des grandeurs qui déterminent le spectre Raman relatif au milieu diffusant peut devenir très compliqué. On a intérêt à opérer en lumière monochromatique. L'emploi d'un monochromateur n'est pas indiqué car l'intensité du rayonnement utile est alors insuffisante. On prend de préférence une source lumineuse comportant un petit nombre de raies espacées, et on cherche à isoler une de ces raies au moyen de filtres. En pratique on n'arrivera pas à supprimer toutes les radiations sauf une, mais on modifiera profondément les intensités relatives des diverses radiations et ceci suffit pour déterminer à quelle raie excitatrice est due une raie Raman déterminée.

Certains filtres ainsi utilisés sont solides et sont actuellement fabriqués par les principales maisons d'optique. Ils sont à base de matière organique colorée (gélatine p. ex.) ou sont constitués par des verres. On peut citer en particulier le verre à base d'oxydes de Ni et de Co et qui permet un bon isolement de la raie $\lambda = 3889$ du spectre de l'hélium.

D'autres filtres utilisés sont constitués par des liquides. De nombreuses solutions ont ainsi été proposées, chacune étant adaptée au problème spécial à traiter. Le lecteur en trouvera le détail dans les mémoires et traités spéciaux, bornons-nous à mentionner l'utilisation d'eau céleste et d'une solution à 3 0/0 de sulfate de quinine pour isoler le triplet du mercure (4358, 4348, 4339).

Dispositifs de montage.

Lorsqu'on a fait choix d'une source lumineuse, il convient d'éclairer le milieu diffusant en tirant le meilleur parti possible de la source de lumière et d'éclairer ensuite la fente par la lumière diffusée. De nombreux dispositifs ont été proposés. Là encore pour le détail, nous renverrons aux traités et mémoires spéciaux ; nous nous bornerons ici à quelques données générales.

Il est d'abord évident que le dispositif de montage variera suivant que le milieu diffusant est à l'état liquide, solide ou gazeux. Nous diviserons ce chapitre en trois paragraphes :

1. *Etudes des liquides.*

Le liquide après avoir été filtré et purifié avec soin (en partie pour éviter la fluorescence) est mis dans un tube ayant une forme appropriée. Le lecteur trouvera dans la conférence de M. Bourguel (V. ce *Bull.*, p. 469) des détails sur la technique à suivre et sur les précautions à prendre au cours de ces opérations.

Le montage le plus simple possible consiste à placer le tube

devant la fente du spectrographe et à éclairer latéralement le liquide. On obtient évidemment des résultats, mais le dispositif est très peu lumineux et les temps de pose peuvent être considérables.

La figure 1 représente un montage beaucoup plus lumineux décrit par Dadieu et Kohlrausch. Le tube 1 entouré d'un réfrigérant 2 dans

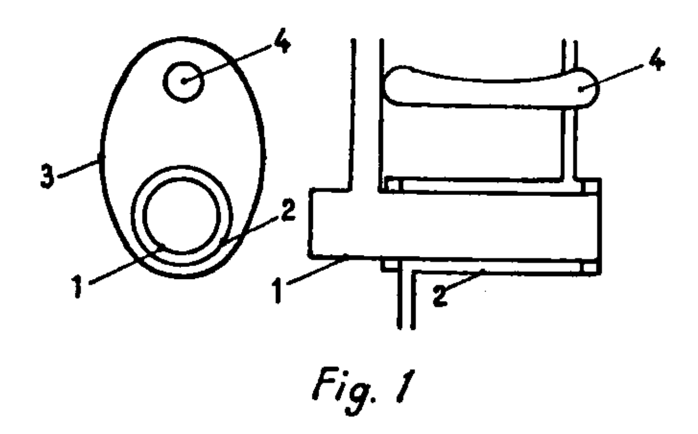


Fig. 1

lequel peut éventuellement circuler un liquide coloré est placé suivant un des axes focaux d'un miroir elliptique 3. La source de lumière constituée ici par une lampe à vapeur de mercure 4 coïncide avec l'autre axe focal. Le miroir elliptique donne donc de la source lumineuse une image qui coïncide sensiblement avec l'axe du tube rempli de liquide. Cette image a la grandeur de la source lumineuse.

On a quelquefois intérêt à concentrer davantage l'énergie lumineuse, surtout, si, disposant de peu de produit, on est obligé de n'utiliser que des tubes de faibles capacités.

Dans ce cas un des meilleurs systèmes consiste à former tout simplement l'image de l'arc sur le tube en employant un condenseur très lumineux. On augmente encore la diffusion en plaçant le tube diffusant dans l'axe d'un miroir cylindrique concave.

L'un quelconque des dispositifs décrits permet d'étudier à l'état liquide un corps solide fondant à basse température. Dans ce but on remplace le liquide réfrigérant entourant le tube par de l'eau chaude jusqu'à 89° environ et au-dessus de cette température par de la paraffine fondue ou par une solution d'acide sulfurique chauffée. On peut ainsi dépasser 200°. Un autre procédé consiste à entourer le tube d'une spirale chauffée électriquement en écartant fortement les spires dans la région du tube qui reçoit la lumière.

II. *Etude des solides.*

Deux cas seront à considérer suivant que le corps solide se présente sous la forme d'un fragment de grandes dimensions (solides amorphes, gros cristaux, etc.) ou sous la forme d'une poudre.

Dans le premier cas on utilise un montage analogue à ceux déjà décrits et où le corps solide remplace le tube rempli de liquide. On a représenté sur la figure 2 le schéma d'un tel dispositif utilisé par Landsberg et Mandelstam pour des recherches sur des gros cristaux.

Lorsqu'on a affaire à de tout petits cristaux ou à des poudres, le problème est plus compliqué car à la lumière diffusée par les molécules vient s'ajouter la lumière diffusée et réfléchie par les éléments de surface. L'intensité de cette dernière peut être considé rable et gêner l'observation du phénomène Raman.

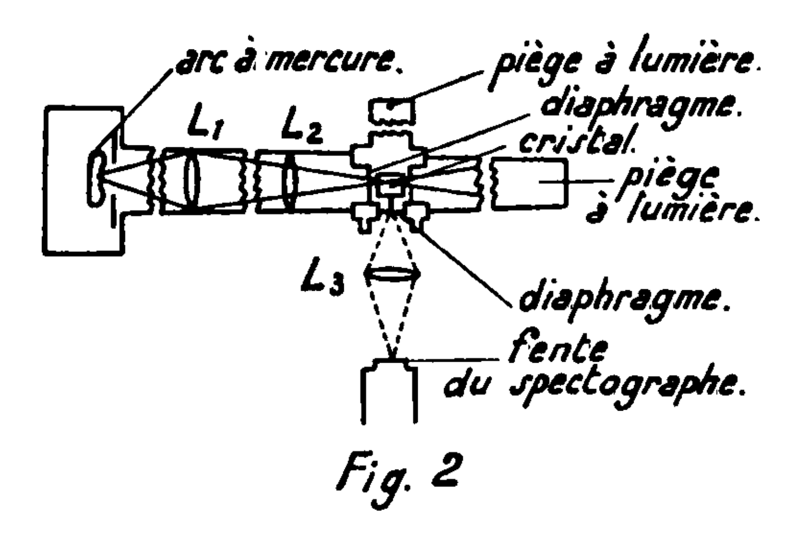


Fig. 2

Pour remédier à cet inconvénient, certains auteurs (Gerlach) ont préconisé de mettre la poudre en suspension dans un milieu liquide de même indice. Naturellement ce milieu qui peut être un mélange, ne doit pas avoir d'action chimique sur le corps à étudier. il est de plus nécessaire de déterminer séparément son spectre Raman qui viendra se superposer au spectre Raman du corps en expérience. La figure 3 représente les schémas de trois montages possibles.

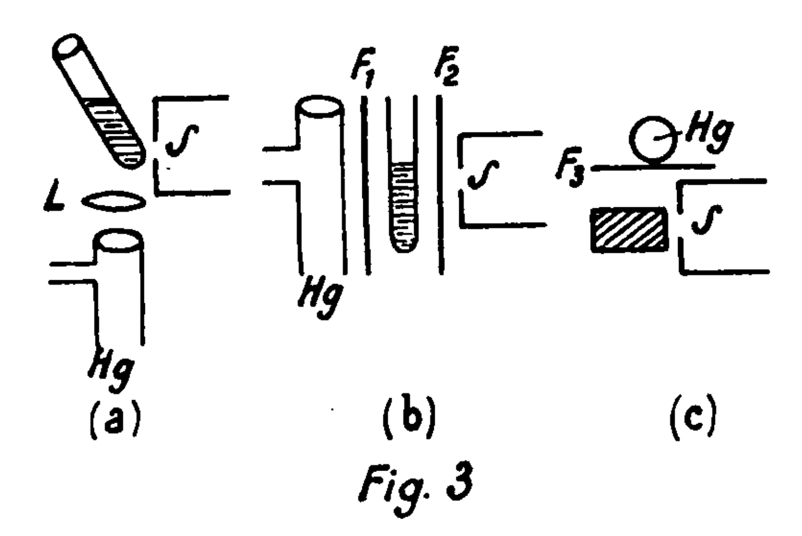


Fig. 3

En *a* une lentille forme l'image de l'arc à mercure sur la poudre en suspension dans un liquide situé devant la fente du spectrographe.

En *b* on utilise la méthode dite des filtres complémentaires. Le filtre F_1 absorbera par exemple toutes les radiations du mercure sauf une et le filtre F_2 aura au contraire un domaine d'absorption aussi étroit que possible et comprenant la région transmise par F_1.

En c l'arc au mercure éclaire directement la poudre en suspension après avoir traversé un filtre F_3.

Il est quelquefois possible d'utiliser la lumière diffusée directement par la poudre. C'est ce qu'a fait Krishnamurti. Il utilise pour cela un récipient en forme d'auge (*fig.* 4) dont les parois latérales sont argentées mais dont la paroi triangulaire à l'arrière est noircie.

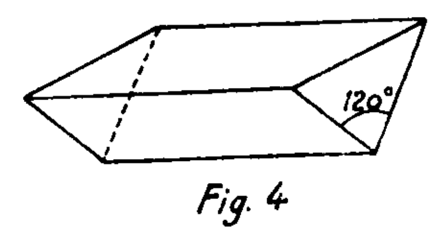


Fig. 4

On peut limiter l'inconvénient résultant d'une forte diffusion primaire, et en particulier l'inconvénient résultant d'une forte diffusion du spectre continu émis par la lampe, en intercalant une solution concentrée de chlorure de didyme qui absorbe fortement dans la région où se trouve le spectre continu du mercure.

III. *Étude des gaz.*

La technique de l'étude des gaz sera dominée par la considération suivante : l'intensité de l'effet Raman est, comme nous le verrons, proportionnelle au nombre de centres diffusants : c'est-à-dire que, pour un volume donné, l'intensité de l'effet Raman dépendra du nombre de molécules par cm³. Aux pressions ordinaires l'effet Raman sera donc extrêmement faible. De plus la diffusion de la raie fondamentale sera proportionnellement considérable.

Pour faire l'étude d'un gaz à la pression normale Wood a utilisé un long tube (140 cm.) (*fig.* 5) contre lequel est placé un tube à vapeur de mercure (long. 170 cm.). L'ensemble est entouré d'Al poli qui forme réflecteur. On place l'extrémité du tube contre la fente du spectrographe et on obtient les raies Raman en quelques heures.

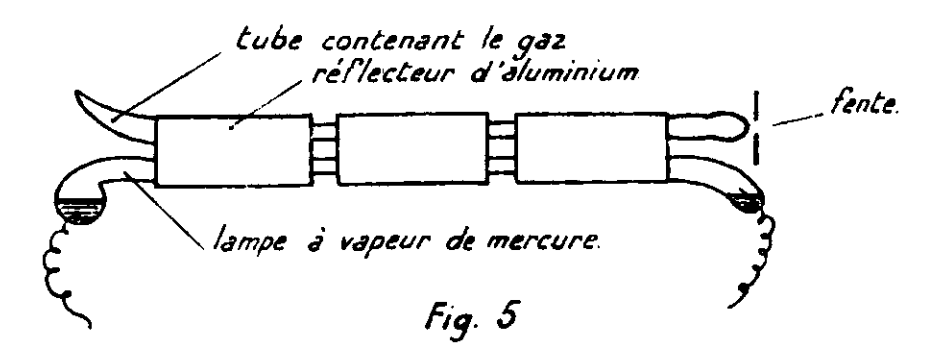


Fig. 5

Rasetti a décrit un dispositif qui permet d'étudier les gaz sous pression. Enfin divers dispositifs ont été indiqués en particulier par Daure et Mac Lennan pour l'étude des gaz liquéfiés. Le tube contenant le produit à étudier est plongé dans l'air liquide. Cet air

liquide est lui-même enfermé dans un vase de Dewar à parois quelquefois transparentes, et un dispositif optique approprié permet d'une part d'éclairer le gaz liquéfié et, d'autre part, de projeter la lumière diffusée sur la fente du spectrographe.

ÉTUDE PHYSIQUE

Commençons d'abord par faire une étude physique du phénomène. C'est-à-dire que nous allons prendre un corps déterminé comme milieu diffusant et que nous allons étudier les propriétés du spectre Raman ainsi obtenu.

A) On constate tout d'abord que si on fait varier la fréquence N de la raie excitatrice, les fréquences des raies Raman varient elles aussi, et elles varient de telle sorte qu'elles peuvent être désignées par $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$, etc., ou $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, etc., expressions dans lesquelles n_1, n_2, n_3, etc., sont indépendants de N. Ce sont des constantes qui caractérisent le milieu diffusant. Ces constantes ne caractérisent pas seulement la position d'une raie Raman, mais encore les propriétés de cette raie. La largeur des raies, leur dissymétrie, leur état de polarisation, etc., sont indépendants de N.

Il devient dès lors inutile (sous réserve de faits nouveaux qui viendraient modifier notre opinion) de parler de la fréquence excitatrice N lorsqu'on parle du spectre Raman. Le spectre Raman est, en effet, déterminé par n_1, n_2, n_3, etc... Ces quantités sont appelées les *fréquences caractéristiques* du milieu diffusant et jouent un rôle fondamental dans les relations que peut avoir, avec l'effet Raman, la structure chimique, du milieu diffusant. On les exprime généralement en nombre d'onde par cm. que l'on désigne par la notation cm^{-1} (tableau I).

Le tableau ci-joint reproduit quelques résultats expérimentaux

Tableau I.

	λ (en Å) de la radiation incidente	n (en mm^{-1}) des radiations secondaires					
d'après Raman	3650,1	60,7	85,5	99,0	117,3	159,2	—
	3654,8	60,7	—	—	—	—	306,0
	3663,3	60,7	—	—	117,4		305,5
	4046,6	60,2	84,9	99,0	117,6		305,9
	4077,8	—		98,7		—	306,8
	4108,9	—	—	98,5	—		—
	4339,2	—	—	99,2	—	—	—
	4347,5	—	—	99,1	—	—	—
	4358,3	60,5	84,5	99,1	117,5	159,1	306,1
d'après Wood	3650	—	—				305,56
	3654	—	—	—		—	305,90
	3662,9	—	—	—	—	—	306,05
	4046,8	60,15	84,71	98,97		157,78 160,13	305,95
	4077,8	60,45	—	98,72	—		305,13
	4108,1	—	—	98,74			—
	4339	—	—	98,79			—
	4347,5	—		98,52	—		—
	4358,3	60,67	84,87	99,44	117,02	158,48 160,86	305,15

prouvant que n_1, n_2, n_3, etc., sont, au moins avec une grande approximation, indépendants de N. Ces mesures ont été faites avec des spectrographes à faibles dispersion et les écarts observés sont dans la limite des erreurs d'expérience.

B) A la raie $N - n_1$ correspond la raie $N + n_1$ et d'une façon générale, à la raie $N - n_p$ correspond la raie $N + n_p$.

On nomme les premières $(N - n_p)$ les raies négatives et les deuxièmes $(N + n_p)$ les raies positives. Les raies négatives qui sont d'accord avec la loi de Stokes sont quelquefois appelées « raies stokes » et par opposition les raies positives sont alors dénommées raies « antistokes ».

En réalité, l'affirmation d'après laquelle à chaque raie $N - n_p$ correspond une raie $N + n_p$ n'est pas tout à fait exacte. Tout d'abord les raies positives subissent un léger déplacement vers le rouge et la relation ci-dessus n'est pas absolument rigoureuse. Ensuite la symétrie de position n'est pas accompagnée d'une symétrie dans les intensités. Nous verrons que les raies positives sont beaucoup plus faibles que les raies négatives et si n_p est grand les raies positives ne sont plus perceptibles.

C) Le spectre Raman d'un corps ne dépend pas de l'état physique sous lequel se trouve ce corps. Ramdas a démontré qu'on obtient le même spectre pour l'éther à l'état de vapeur et l'éther à l'état liquide. La non influence de l'état physique a été retrouvée dans d'autres circonstances.

Le spectre Raman ne dépend pas non plus de la température du milieu diffusant, à condition, bien entendu, que la modification de température n'entraîne pas de modification de structure chimique.

De même le spectre d'un mélange est la superposition des spectres des constituants. L'expérience a été faite en particulier par Daure pour un mélange de benzène et de toluène. Un liquide pur ou dissous donne le même spectre à l'intensité près. On verra que celle-ci est proportionnelle à la densité moléculaire (voir conférence de M. Bourguel).

Étude de l'intensité des raies.

Ce paragraphe comporte lui-même quelques parties que nous allons examiner successivement.

Dans ce qui va suivre nous désignerons par D l'intensité de la raie de diffusion fondamentale, par $I_{(N - n_j)}$ l'intensité de la raie négative de fréquence caractéristique n_j et par $I_{(N + n_j)}$ l'intensité de la raie positive de fréquence caractéristique n_j.

1° *Rapport entre les intensités des raies symétriques de même excitation.*

Le problème est le suivant : un milieu éclairé par une lumière monochromatique de fréquence N fournit un spectre Raman comportant en particulier, les raies de fréquences $N + n_j$ et $N - n_j$. Quelle est la valeur du rapport :

$$r_j = \frac{I_{(N + n_j)}}{I_{(N - n_j)}}$$

Une théorie qae nous indiquerons plus loin brièvement indique que ce rapport a pour valeur :

$$r_j = e^{-\frac{ch}{KT} n_j} \qquad \text{où}$$

n_j = fréquence caractéristique en C. G. S.
h = constante de PLANCK.
K = constante de BOLTZMANN $= \frac{R}{\mathfrak{N}}$
T = température absolue.
c = vitesse de la lumière.

Si l'on effectue les calculs en donnant aux constantes ci-dessus les valeurs les plus probables, obtenues par d'autres méthodes, on trouve que :

$$r_j = e^{-0,00489 n_j} \qquad \text{d'où} \qquad \log r_j = 0,02124 n_j$$

Les mesures ont été faites, notamment par Daure, qui a employé une méthode de photométrie photographique, afin de vérifier l'accord de cette théorie avec les résultats expérimentaux. L'accord est satisfaisant.

Une autre théorie, dont nous signalerons également l'existence, fournit pour valeur de ce rapport :

$$r_j = \left(\frac{N + n_j}{N - n_j}\right)^4 e^{-\frac{ch}{KT} n_j}$$

Ce rapport est en réalité très voisin du précédent, car la parenthèse est voisine de 1, mais cette correction suffit pour que l'accord avec l'expérience devienne excellent.

On peut remarquer qne cette expression de r_j étant admise, on a là un nouveau moyen de calculer la constante d'Avogadro $\mathfrak{N}$ qui figure dans la constante de Boltzmann K.

2° *Etude du rapport entre l'intensité d'une raie Raman de fréquence caractéristique donnée et l'intensité de la raie de diffusion fondamentale* :

Ici le problème que nous nous posons est la détermination du rapport :

$$r_2 = \frac{I_{(N - n_j)}}{D}$$

et l'étude des variations de ce rapport lorsque N varie, n_j restant constant.

L'étude quantitative faite également par une méthode de photométrie photographique (Daure) a montré que si D_1 désigne l'intensité de la raie de diffusion de fréquence N_1 et D_2 celle de la raie de fréquence N_2, etc..., on a :

$$r_2 = \frac{I_{(N_1 - n_j)}}{D_1} = \frac{I_{(N_2 - n_j)}}{D_2} \dots\dots = \text{constante}$$

Comme nous savons d'autre part que l'intensité de la raie de diffusion soit D est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$ autrement dit à N^4 nous voyons que l'intensité $I_{(N-n_j)}$ est proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence de la radiation excitatrice.

Ceci est vrai, évidemment, en admettant que le milieu diffusant n'est absorbant ni dans la région de la raie excitatrice, ni dans la région de la raie Raman.

Ces considérations nous suggèrent les remarques suivantes :

Remarque I : Pour obtenir un spectre Raman intense, il convient donc d'éclairer le milieu diffusant à l'aide d'une radiation de courte longueur d'onde. En pratique on sera limité, en général, par l'apparition de spectre de fluorescence, par l'existence des réactions photochimiques et par l'apparition de bandes d'absorption.

Remarque II : L'étude des rapports r_1 et r_2 montre que ces rapports semblent indépendants de la nature chimique du milieu diffusant.

En d'autres termes, le chimiste ne doit pas, semble-t-il, attendre de l'étude de ces rapports d'intensité des renseignements sur la constitution moléculaire du corps diffusant.

3° *Etude du rapport* $\frac{I_{(N-n_j)}}{D}$ *lorsque l'état physique du milieu varie :*

On peut également étudier le rapport :

$$r_3 = \frac{I_{(N-n_j)}}{D}$$

non plus lorsque N varie, toutes conditions égales d'ailleurs, mais *lorsque l'état physique du milieu varie*, tout le reste étant fixe.

Il n'y a pas eu, à l'heure actuelle, un grand nombre de mesures faites dans ce domaine. Les résultats acquis indiquent que l'intensité de la raie Raman paraît uniquement déterminée par la *densité moléculaire* du milieu diffusant.

Cette conclusion résulte en partie des travaux déjà signalés effectués sur les mélanges de benzène et de toluène. et des travaux de Ramdas sur la vapeur d'éther et l'éther liquide. En d'autres termes l'intensité rapportée à l'unité de masse serait indépendante de l'état physique du milieu.

Ceci a comme première conséquence de confirmer le fait que le spectre Raman est un spectre d'origine moléculaire et a. comme autre conséquence très importante pour le chimiste, le fait que l'effet Raman nécessite, pour être perçu facilement, une concentration moléculaire relativement élevée, et, par suite, cette méthode ne peut être utilisée pour l'analyse des traces de matière.

4° *Etude du rapport* $\frac{I_{(N-n_j)}}{D}$ *pour les diverses raies Raman d'un même spectre.*

Enfin on peut également étudier le rapport $\frac{I_{(N-n_j)}}{D}$ lorsque *n est seule variable*. Cette étude n'est autre que la répartition de

l'énergie le long du spectre Raman. L'expérience prouve que cette répartition est intimement liée à la structure du milieu diffusant. On a là un procédé délicat, comme manipulation et comme interprétation, mais qui se révèlera probablement très fécond. Jusqu'à présent des résultats ont été accumulés sans qu'on ait pu énoncer de lois précises.

Polarisation.

Une autre série de recherches, qui relève également du domaine du physicien, mais qui, nous le verrons, n'est pas sans intérêt pour le chimiste, consiste à étudier l'état de polarisation des raies Raman.

Voici en quoi consiste cette étude :

Considérons (*fig.* 6) un milieu éclairé par un faisceau monochromatique de lumière naturelle de direction ox et examinons, comme

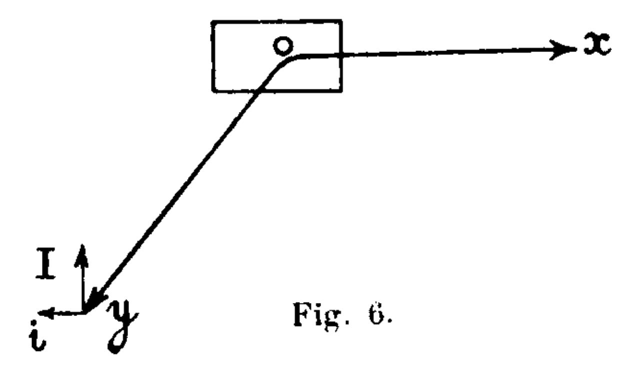


Fig. 6.

d'habitude, suivant la direction perpendiculaire oy. Nous constaterons que le spectre de diffusion n'est pas formé de lumière naturelle, mais que la raie fondamentale et les raies secondaires sont polarisées. Nous désignerons par I l'intensité de la vibration *perpendiculaire au plan xoy* et par i l'intensité de la vibration *perpendiculaire à* I. L'état de polarisation de la raie considérée sera défini par le *facteur de dépolarisation* :

$$\rho = \frac{i}{I}$$

L'étude de ce facteur de dépolarisation conduit aux résultats importants suivants :

1° Un premier résultat, déjà signalé, mais que je rappelle, est que, pour une radiation secondaire déterminée, c'est-à-dire correspondant à une valeur déterminée n_j d'abaissement de fréquence, l'état de polarisation est indépendant de la fréquence N de la radiation excitatrice. On peut donc parler de l'état de polarisation d'une raie n_j déterminée quelle que soit la fréquence N de la raie excitatrice.

2° La valeur de ρ est fonction de n_j, c'est-à-dire de la radiation secondaire considérée.

Pour un corps particulier, on a donc une succession déterminée de valeurs pour ρ, et ces valeurs dépendent de la nature chimique du corps diffusant.

La figure 7 montre un schéma qui met en évidence les variations de ρ en fonction de la raie Raman considérée. Sur cette figure on a porté en abscisses les fréquences caractéristiques, et en ordonnées on a porté dans le sens positif et dans le sens négatif les intensités respectives des composantes I et i définies précédemment.

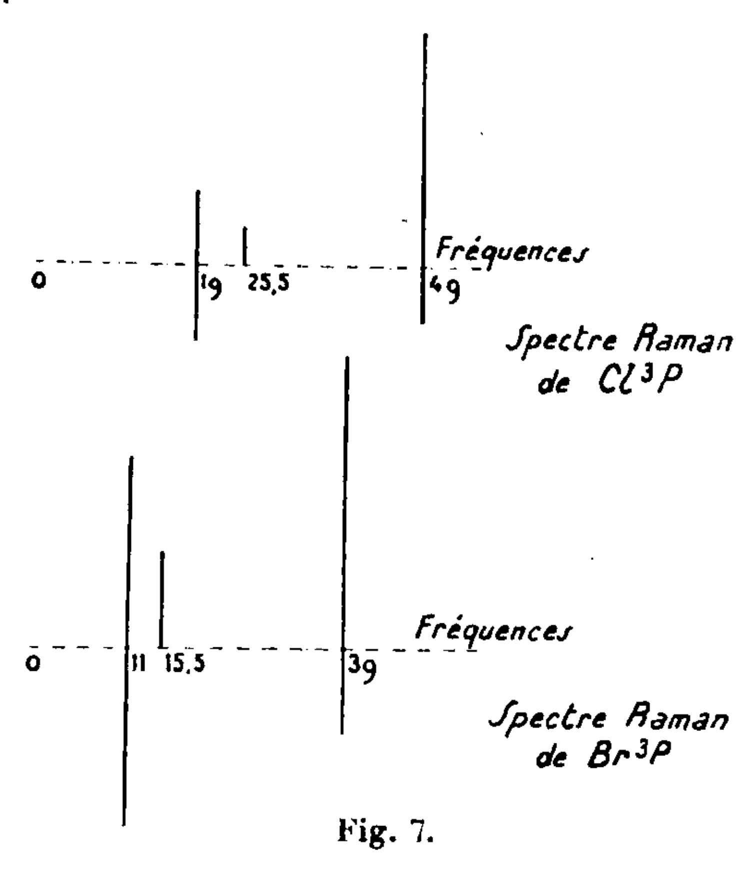


Fig. 7.

La figure 7 montre en même temps que deux corps à fonction chimique semblables, ont des spectres Raman qui se correspondent.

On peut espérer beaucoup au point de vue chimique de l'étude de la polarisation des raies Raman car cet état de polarisation est certainement lié à la dissymétrie de la molécule diffusante. Malheureusement la technique est très délicate. Parmi les difficultés que l'on rencontre au cours de cette étude on peut signaler en particulier : *a*) le fait que toute réflexion parasite, sans modifier la position de la raie Raman, modifie profondément son état de polarisation et *b*) le fait que la rencontre du milieu diffusé avec les nombreuses surfaces réfringentes (lentilles, prismes) qui font partie intégrante de l'appareil dispersif, entraînent également des modifications dans la valeur de ρ, modifications qu'il n'est pas aisé de déterminer avec précision.

Rapport entre le spectre Raman d'un corps et son spectre d'absorption dans l'infra-rouge.

Quelle que soit la théorie qui permette de rattacher l'effet Raman aux phénomènes déjà connus — théorie dont on dira quelques mots plus loin — il est probable que les raies Raman sont liées aux

fréquences propres de la molécule. Le spectre Raman est un spectre moléculaire et on peut espérer ainsi avoir des recoupements avec des résultats obtenus par d'autres procédés qui font également apparaître les fréquences propres de la molécule, tels sont, par ex., les spectres de bandes, le phénomène de Cotton et Mouton, le spectre infra-rouge, etc.

L'existence de liens entre le spectre Raman et le spectre infrarouge a été constatée dès le début de l'étude de l'effet Raman.

On a pu calculer le spectre infra-rouge en partant du spectre Raman et réciproquement. Les premiers résultats ont abouti à un accord si satisfaisant qu'on a pensé tout d'abord que le spectre infra-rouge et le spectre Raman n'étaient que deux manifestations d'un même phénomène. Or, comme le spectre Raman (étant un spectre de raies) est de détermination plus facile et plus précise que le spectre infra-rouge c'est lui qui aurait servi aux mesures et certains auteurs exprimaient même les raies Raman par la longueur d'onde des raies infra-rouges correspondantes.

Il y a des cas où cette façon de voir est très légitime, mais une étude plus poussée n'a pas tardé à faire ressortir qu'il ne fallait pas se montrer trop hardi dans la généralisation. En général, les spectres Raman sont plus pauvres que les spectres infra-rouges. Quelquefois c'est le contraire : certaines raies ne se retrouvent pas dans le spectre infra-rouge.

On s'aperçut de plus que même quand il y a coïncidence, les intensités ne sont pas conservées. A une raie Raman intense peut correspondre une raie faible dans l'infra-rouge et réciproquement.

Enfin, l'usage de spectrographes de plus en plus dispersifs, permit de déterminer les longueurs d'onde des raies Raman avec une plus grande approximation et on a constaté que dans bien des cas, là où on avait envisagé une correspondance parfaite entre le spectre Raman et le spectre infra-rouge, cette correspondance n'était qu'approximative. Certains auteurs sont même allés jusqu'à parler, dans les cas favorables, de pures coïncidences.

Cette dernière opinion ne semble pas être exacte. Il faut retenir de tout cela que l'on se trouve en présence d'un moyen d'investigation nouveau. Il n'y a pas, pour l'instant, à vouloir l'*identifier* avec un autre.

Il convient de l'étudier en lui-même. Cette étude fera apparaître certaines règles de sélection et montrera dans quelles mesures on peut légitimement le relier aux autres phénomènes connus.

ÉTUDE THÉORIQUE.

Il est bien évident que, parallèlement à ces recherches expérimentales, s'est développée depuis le début de la découverte du phénomène une série de recherches théoriques permettant de rattacher l'effet Raman aux faits déjà connus de spectroscopie moléculaire.

Le problème consistera à considérer un rayonnement monochromatique tombant sur un ensemble de molécules et à étudier

par la théorie la lumière diffusée. Une bonne théorie devra être capable non seulement de rendre compte qualitativement de l'existence du spectre Raman, mais encore devra relier les lois quantitatives trouvées pour ces spectres à la structure du milieu diffusant.

On peut signaler ici un fait très remarquable c'est qu'il existait une étude théorique de l'effet Raman avant la découverte expérimentale de ce phénomène. Cette étude avait été élaborée par Kramers et par Smekal. Elle est purement mathématique et n'eut historiquement aucun rapport avec la découverte expérimentale de Raman.

Actuellement on se trouve en présence de plusieurs théories que l'on peut grouper en trois classes et dont certaines ont été abandonnées parce que plusieurs de leurs conclusions étaient trop en désaccord avec les faits expérimentaux. Nous allons passer rapidement en revue cet ensemble.

Théorie classique. — Il y a tout d'abord une théorie que l'on pourrait appeler théorie classique.

Dans cette théorie, une onde électromagnétique frappant une molécule induit dans cette molécule un moment électrique proportionnel au champ. Il se forme ainsi des doublets qui vibrent avec la fréquence de l'onde excitatrice et rayonnent à leur tour des ondes de même fréquence. On obtient ainsi la lumière diffusée de même fréquence que la lumière excitatrice. En fait il n'en est pas tout à fait ainsi, car les mouvements et les chocs des molécules produiront un élargissement de la raie diffusée. C'est tout au moins ce qui se passerait si les molécules ne vibraient pas; en réalité elles vibrent et tournent. Voyons ce qui se passe Admettons qu'une molécule soit assimilable à un résonateur de période propre n. Si ce résonateur est soumis à une vibration forcée de fréquence N, il y aura bien une vibration de la forme ;

$$A = a \sin 2\pi Nt$$

mais dans cette expression a sera une fonction de t que nous pouvons considérer comme étant de la forme :

$$a = a_0[1 + b\cos(2\pi nt + \varphi)] \quad \text{d'où :}$$

$$A = a_0[1 + b\cos(2\pi nt + \varphi)]\sin 2\pi Nt$$

$$A = a_0 \sin 2\pi Nt + \frac{a_0 b}{2}\Big[\sin[2\pi(N + n)t + \varphi] + \sin[2\pi(N - n)t - \varphi]\Big]$$

On voit donc que mathématiquement la vibration diffusée peut être considérée comme la somme de trois vibrations sinusoïdales.

Si nous admettons que cette déduction mathématique est l'expression d'un fait physique, nous dirons que la lumière diffusée est formée de trois radiations monochromatiques. Une radiation principale de fréquence N et deux radiations secondaires de fréquences $N + n$ et $N - n$. Et on aura dans la lumière diffusée autant de couples de radiations secondaires $N = N \pm n_i$ que la molécule aura elle-même de fréquences propres n.

On obtient donc ainsi une interprétation, jusque-là correcte, de l'effet Raman. Cette interprétation est encore susceptible d'expliquer certains autres résultats vérifiés par l'expérience, mais elle se montre en complet désaccord avec les faits lorsqu'on cherche à calculer les rapports entre les intensités des raies $I_{(N+n)}$ et $I_{(N-n)}$. La théorie indiquerait pour la valeur de ce rapport $\frac{(N+n)^4}{(N-n)^4}$. L'intensité de la raie positive serait ainsi supérieure à celle de la raie négative. Or, nous avons vu que l'expérience indique au contraire que, pour des valeurs de n un peu grandes, les raies positives ne sont plus perceptibles. Il faut donc chercher autre chose.

Théorie des quanta. — On songe alors tout naturellement à la théorie des quanta.

En effet, si un quantum de lumière d'énergie $W = hN$ vient frapper une molécule, il peut se faire que la molécule qui, primitivement, se trouvait dans l'état énergétique E_1, passe à l'état E_2, l'énergie alors diffusée correspondra à un quantum de fréquence N' tel que :

$$hN' = hN - (E_2 - E_1)$$

ou :

$$N' = N - \frac{E_2 - E_1}{h} = N - n$$

L'énergie $E_2 - E_1$ ayant été absorbée par la molécule, la fréquence correspondante $\frac{E_2 - E_1}{h}$ doit donc être une fréquence d'absorption. On obtient ainsi l'explication immédiate de la correspondance que l'on avait cru absolue entre le spectre Raman et le spectre infra-rouge.

Quant à l'existence de raies positives, on peut l'expliquer de façon analogue. Il suffit de remarquer qu'il existe toujours dans un gaz un certain nombre de molécules dans l'état E_2 et admettre que sous l'influence de l'énergie $w = hN$ la molécule peut repasser de l'état E_2 à l'état E_1. Elle diffuse alors l'énergie $E_2 - E_1 + hN$ émet par suite une radiation de fréquence N' telle que :

$$N' = N + \frac{E_2 - E_1}{h}$$

La conséquence immédiate de cette interprétation est de permettre le calcul du rapport des intensités des raies positives et négatives.

En effet, si nous admettons que le milieu possède μ_1 molécules non excitées et μ_2 molécules excitées et que la proportion p des molécules qui entrent en jeu dans le phénomène lumineux soit la même pour les molécules excitées et pour les molécules non excitées, le rapport de l'intensité de la raie positive à l'intensité de la raie négative sera :

$$\frac{p\mu_1}{p\mu_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

D'après la formule de Boltzmann ce rapport est donné par l'expression :

$$r = e^{-\frac{ch}{KT} n_i}$$

Cette loi, comme nous l'avons vu, a été vérifiée par Daure avec une bonne approximation.

Mais cette théorie n'interprète pas les phénomènes de polarisation des raies Raman et on ne voit pas comment elle pourrait expliquer la non concordance observée entre les spectres Raman et les spectres infra-rouge.

Tableau II.

Comparaison entre les longueurs d'onde des radiations d'absorption infra-rouge mesurées directement et calculées à partir des raies Raman.

	Longueurs d'onde calculées à partir de la lumière diffusée		Longueurs d'onde observées
	Raman	Wood	Coblentz
Benzène....	3,27 μ	3,27	3,25
	6,28	6,25 et 6,30	6,25
	8,57	8,55	8,67 (8,5 à 8,7)
	10,10	10,05	10,0 à 10,3
	10,13	10,15	
	11,78	11,78	11,8

La mécanique ondulatoire. — Un progrès nouveau très fécond a été effectué en appliquant les résultats de la mécanique ondulatoire aux phénomènes de la diffusion de la lumière.

Cette théorie permet d'expliquer les discordances existant entre le spectre d'absorption infra-rouge d'une molécule et son spectre Raman.

Elle fournit pour le rapport entre l'intensité de la raie positive et l'intensité de la raie négative une expression très voisine de :

$$r = \left(\frac{N + n_j}{N - n_j}\right)^4 e^{-\frac{chn_j}{KT}}$$

qui se rapproche encore plus de la réalité que la loi indiquée précédemment. Malheureusement, jusqu'à présent elle est impuissante à expliquer les phénomènes de polarisation des raies Raman.

NATURE DES VIBRATIONS ET STRUCTURES MOLÉCULAIRES

Dans l'exposé qui précède on a supposé que la molécule possède des périodes propres, mais on n'a fait aucune hypothèse en ce qui concerne l'origine de ces périodes propres.

Si on veut envisager la question sous ce nouvel aspect, il est évident qu'on sera obligé de faire des hypothèses sur la structure même de la molécule.

Supposons, par ex., la molécule schématiquement formée de systèmes de points ayant une masse (atomes), spatialement ordonnés et maintenus autour d'une position d'équilibre stable par des forces réciproques.

Examinons les modifications que peut subir un tel système lorsqu'il est frappé par la lumière.

L'expérience nous apprend que ces systèmes sont susceptibles d'osciller, en ce sens que d'une part les électrons de valence, d'autre part les atomes eux-mêmes peuvent être mis en résonance par de la lumière tombant sur eux. Essayons de relier la fréquence de ces oscillations à la structure de la molécule.

Nous allons tout d'abord supposer que la molécule est formée de deux parties de masse m_1 et m_2 qui oscillent l'une par rapport à l'autre sous influence d'une force de rappel P proportionnelle à l'élongation x.

$$P = f.x \qquad (1)$$

f désigne donc la force de rappel si la distance $x = 1$.

La mécanique élémentaire apprend que la fréquence d'oscillation d'un tel système est donnée par l'expression :

$$n = \frac{2\pi}{A}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \qquad (2)$$

où A dépend des unités choisies.

En réalité la valeur limite de x est égale à a amplitude de la vibration et, ce qui semble surtout intéressant à connaître, c'est la valeur moyenne de la force de liaison (ou force de rappel) cette valeur sera égale à :

$$K = \frac{1}{2}fa \qquad (3)$$

Pour calculer a on écrira que l'énergie moyenne pendant la durée de la vibration soit $\frac{1}{2}fa^2$ est égale à hn :

$$\frac{1}{2}fa^2 = hn \qquad (4)$$

Comme d'après (2) $f = c\mu n^2$ où c est une constante qui dépend des unités choisies, on voit qu'on a tous les éléments pour calculer K.

Le raisonnement qui précède pourra s'appliquer au cas de deux atomes identiques, par ex. H^2, O^2, N^2, Cl^2 ou encore au cas de deux atomes différents. ClH, CO, etc.

Sans faire aucune supposition sur la nature de la force que l'on a été amené à considérer on peut admettre que dans une molécule chaque atome est responsable d'une partie de la valeur de cette force.

En ayant déterminé la valeur obtenue pour diverses molécules, on pourra dresser un tableau sur lequel on pourra faire correspondre un nombre à chaque atome étudié. En admettant le principe d'additivité on pourra déterminer *a priori* la force de rappel

pour deux atomes X-Y quelconques, par ex., BrH en ajoutant le nombre correspondant à H à celui correspondant à Br.

Le tableau III donne quelques résultats. Il est curieux que ce principe d'additivité se vérifie assez bien.

Tableau III.

Atomes	$K.10^4$	X-Y	K calc.	K obs.
H	2,8	BrH	3,00	2,9
O	1,5	ClH	3,5	3,5
N	1,4	H-C	3,7	3,6
C	0,9	H-N	4,2	4,5
Cl	0,7	H-O	4,3	4,6
S	0,4	C-Br	1,1	1,2
Br	0,2	C-S	1,3	1,4
		C-Cl	1,6	1,5
		C-N	2,3	2,2
		C-O	2,4	2,3

La théorie que nous venons de développer ne suppose pas que les éléments qui vibrent les uns par rapport aux autres soient des atomes simples. Plusieurs atomes peuvent avoir entre eux des liaisons particulières qui feront que l'ensemble de ce groupement vibrera par rapport au reste de la molécule.

Il faut s'attendre à ce que les groupements qui se particulariseront ainsi du point de vue spectroscopique possèdent également aussi une certaine individualité chimique. C'est ce que l'on observe avec les radicaux chimiques par ex.

Il peut se trouver également que certaines liaisons existant à l'intérieur de la molécule aient des périodes d'oscillation qui les caractérisent. On ne sera plus en présence de deux groupes d'atomes vibrant l'un par rapport à l'autre mais en quelque sorte en présence d'une « vibration locale » qui traduira la nature particulière d'une liaison interne.

Remarquons là encore que la nature particulière de cette liaison doit se reconnaître chimiquement et c'est pourquoi nous trouverons des raies qui caractériseront les liaisons éthyléniques, d'autres qui caractériseront les liaisons acétyléniques, etc.

En réalité il est bien évident que les atomes qui avoisinent cette liaison modifient un peu la valeur des fréquences caractéristiques.

Molécules à plus de deux atomes. — Si nous voulons etudier les vibrations possibles d'un système de p atomes vibrant les uns par rapport aux autres nous nous trouvons en présence d'un système ayant $3p$-6 modes de vibrations possibles. Autant dire que le problème devient d'une complexité extrême. Dans ce cas nous nous aiderons de considérations étrangères (par ex. des considérations chimiques donnant des renseignements sur la symétrie) pour limiter le nombre des représentations possibles de l'architecture moléculaire.

Par ex. dans le cas de CCl^4 la symétrie de la molécule fait que le nombre de degrés de liberté n'est plus de 9 mais de 4.

On peut également citer le cas de l'anhydride carbonique. L'absence de moment électrique nous indique que la molécule est en ligne droite. Examinons ce cas un peu plus en détail.

Les seules vibrations possibles sont représentées par les schémas suivants où l'atome de carbone est désigné par ● et l'atome d'oxygène par O.

←←O→ ● ←O→→ ν_1
←O ●→ ←O ν_2
O ↑● O ν_3

En appliquant le procédé de calcul qui a été indiqué ci-dessus on trouve :

$$\nu_1 = B\sqrt{\frac{K}{16}}$$

$$\nu_2 = B\sqrt{\frac{2K}{\frac{12 \cdot 32}{12+32}}} = B\sqrt{\frac{K}{16}}\sqrt{\frac{12+32}{12}}$$

On en déduit :

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{12+32}{12}}$$

Or, l'infra-rouge nous donne $\nu_2 = 2350$ cm^{-1}. On peut donc calculer ν_1, on trouve $\nu_1 = 1230$ et la valeur expérimentalement observée est 1330.

Ce qui précède montre que la théorie purement mécaniste que nous venons de développer dans un cas particulier permet des déductions logiques en bon accord avec les faits expérimentaux. On a essayé également d'expliquer par cette théorie l'absence rigoureuse de correspondance entre le spectre infra-rouge et le spectre Raman.

La considération qui a servi de point de départ est la suivante : pour qu'il y ait absorption dans l'infra-rouge il faut qu'il y ait variation du moment électrique, or, quand la symétrie moléculaire persiste pendant le mouvement le moment électrique ne varie pas, on obtient alors une raie Raman et pas de raies infra-rouges.

Il est bien évident que cette théorie mécaniste n'est pas la seule qui permette d'établir un lien entre la structure moléculaire et le spectre Raman. Bien plus, toute théorie qui donnera une structure de l'atome et qui établira une relation entre cette structure et le rayonnement émis ou absorbé par l'atome, permettra une interprétation de l'effet Raman. On peut citer en particulier la théorie de la mécanique ondulatoire. L'interprétation qu'elle donne nécessite des calculs assez compliqués mais le résultat est tel que certains auteurs considèrent l'effet Raman comme la meilleure démonstration actuelle de la théorie de la mécanique ondulatoire.

QUELQUES RÉSULTATS OBTENUS EN CHIMIE MINÉRALE

Tout ceci prouve d'une façon nette, que l'effet Raman est en liaison avec la structure de la molécule, donc en liaison avec les

propriétés chimiques. Au cours des recherches qui ont été faites pour découvrir des relations entre le spectre Raman et les propriétés chimiques des corps, les résultats les plus intéressants ont été obtenus jusqu'à présent en chimie organique.

Cette importante question sera traitée par M. Bourguel.

Cependant en chimie minérale diverses recherches ont été effectuées et méritent d'être mentionnées.

Le spectre Raman est souvent moins intense pour les composés minéraux que pour les composés du carbone. Pour un très grand nombre de composés minéraux on n'a même pas pu observer d'effet Raman; ce sont les cas où les liaisons qui devraient donner naissance à l'effet Raman sont des liaisons ioniques, par ex. : ClNa, ClK, IK. BrK, Cl^2Ca, Br^2Ca, Cl^2Zn, etc. Certains de ces corps ont été examinés à l'état de cristaux, d'autres à l'état de solutions et plusieurs d'entre eux sous les deux états.

Parmi les problèmes que l'on peut se poser figure celui qui consiste à examiner comment varie le spectre Raman lorsque l'on a affaire à des corps présentant des analogies chimiques.

Sur la figure 8 on a représenté les spectres de divers chlorures.

Ces résultats empruntés à Daure montrent que le spectre subit une déformation en passant d'un chlorure à un chlorure voisin mais il reste semblable à lui-même. De même le spectre Br^3P présente d'évidentes analogies avec celui de Cl^3P.

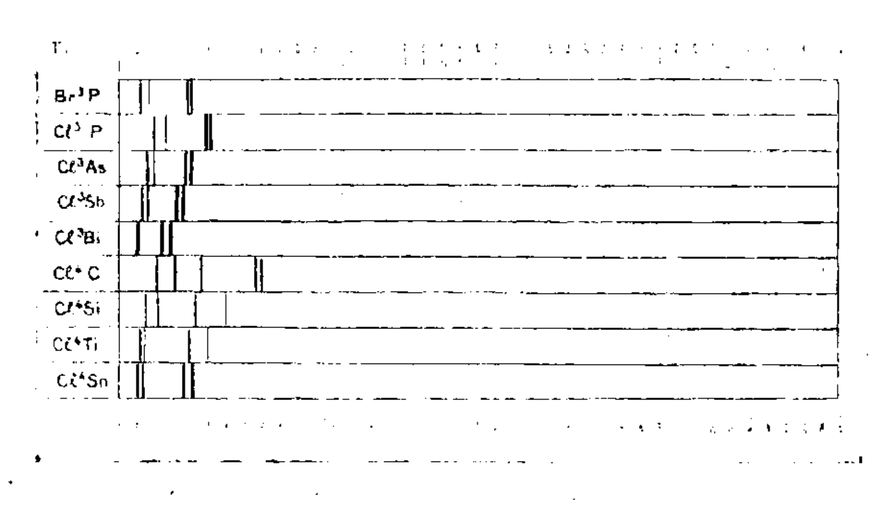


Fig. 8.

Lorsque le milieu diffusant est un sel ou un acide nous avons vu que les liaisons entre ions ne donnent pas de raies Raman mais il est bien évident que l'ion lui-même peut fournir un spectre Raman. Par ex. avec un carbonate on aura le spectre de l'ion CO^3, avec un azotate celui de l'ion NO^3, etc. On peut dès lors étudier par ce procédé des ions que l'on suppose avoir des constitutions analogues.

Le tableau IV indique que l'on a, dans ce cas, des spectres Raman analogues dont on peut suivre la déformation d'un ion à l'autre.

Tableau IV.

Fréquences internes de divers ions

ions	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
PO^4	358	518	960	1061
SO^4	457	617	981	1102
ClO^4	462	623	937	1116
IO^4		702	800	841

Les vibrations qui fournissent ces raies sont des vibrations internes. Ces vibrations dépendent évidemment de la nature de l'anion, mais il est à prévoir qu'elles dépendront également des ions qui entourent l'anion et ainsi, en particulier des cations. On peut chercher ainsi l'influence que le cation exercera sur un anion déterminé.

Le tableau V se rapporte à des recherches faites sur les azotates et les sulfates et il montre le déplacement que subit une raie Raman déterminée lorsque le cation change. Il montre également qu'un même corps peut ne pas avoir le même spectre Raman s'il est anhydre ou s'il est hydraté.

Tableau V.

Influence du cation sur la position d'une raie Raman

Anhydre		Anhydre		$+ 4H^2O$		Anhydre	
NO^3Li	1086	$(NO^3)^2Ca$	1064	$(NO^3)^2Ca$	1045	SO^4Na^2	995
NO^3Na	1067	$(NO^3)^2Sr$	1054	$(NO^3)^2Mn$	1040	SO^4K^2	981
NO^3K	1050	$(NO^3)^2Ba$	1047	$(NO^3)^2Sr$	1054	$SO^4(NH^4)^2$	974
NO^3Ag	1045	$(NO^3)^2Pb$	1045	$(NO^3)^2Cd$	1051		
$NO^3(NH^4)$	1043						

Une étude systématique a été faite dans ce domaine, en particulier par Gerlach et Embirikos, et on peut citer par exemple les résultats trouvés pour l'azotate de lithium (tableau VI).

Tableau VI.

Cristal anhydre	1085,8
Cristal $+ 1/2 H^2O$	1072,9
Cristal $+ 3 H^2O$	1055,5
Solution 10 *n*	1049,8
Solution 3 *n*	1047,2

On peut également mentionner les résultats qui ont été obtenus avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique et qui sont reproduits sur le tableau VII.

Tableau VII.

Spectre Raman d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique

ν	SO^4H^2	90 0/0	75 0/0	50 0/0	25 0/0	10 0/0
ν_1	414	422	417	422	432	432
ν_2	564	569	578	576	593	598
ν_3	740	—	—	731	—	—
ν_4	911	910	913	911	903	893
ν_5	—	—	—	985	983	978
ν_6	1043	1038	1035	1043	1046	1046
ν_7	1170	1172	1167	1190	1191	1200
ν_8	1366	1294	1313 ?	—	—	—
ν_9	1517	—	—	—	—	—

Il est à prévoir aussi que l'effet Raman qui met en évidence des liaisons autres que les liaisons d'ions pourra renseigner sur la structure des complexes. La partie expérimentale d'une telle étude est rendue difficile en général par le caractère fortement absorbant de cette sorte de composés chimiques.

Le tableau VIII reproduit le résultat de recherches faites sur des composés ammoniacaux.

Tableau VIII.

	Vibrations internes	Vibrations de NH^3
NH^3	—	3223-3306-3394
$Cu(NH^3)^4SO^4$	410	3300
$Cu(NH^3)^4Cl^2$	419	—
$Ni(NH^3)^6Cl^2$	—	3286-3374
$Zn(NH^3)^6Cl^2$	418	3183-3274
$Zn(NH^3)^6SO^4$	428	3193-3268
$Co(NH^3)^6Cl^2$	340	3287-3372

On voit que le spectre Raman met incontestablement en évidence l'existence d'une fréquence caractéristique relative à l'ion complexe au voisinage de $\nu_1 = 410\,cm^{-1}$, mais on voit que ce spectre renferme aussi des fréquences caractéristiques que l'on retrouve lorsqu'il existe le groupement NH^3 et dont la valeur est de l'ordre de $\nu_2 = 3300\,cm^{-1}$.

Conclusion. — L'étude qui précède peut conduire le chimiste aux conclusions suivantes :

1° Le spectre Raman est un spectre de raies. il est donc possible d'effectuer les pointés avec précision.

2° Ce procédé d'étude par l'effet Raman est applicable aux gaz, aux liquides, et aux solides; mais il s'applique particulièrement bien aux liquides et aux solides.

3° La concentration nécessaire pour que le spectre puisse être obtenu avec facilité dépend beaucoup du corps étudié, mais elle est toujours assez élevée, et l'effet Raman ne convient pas à l'étude de traces de produits,

4° L'intensité de l'effet Raman est proportionnel à la 4° puissance de la fréquence de la raie excitatrice. On a donc intérêt à utiliser uue radiation de courte longueur d'onde. On est limité par l'absorption du corps, par sa fluorescence et, éventuellement par l'apparition de réactions photochimiques.

5° La position et les caractères des diverses raies Raman (état de polarisation, dissymétrie, etc.) dépendent de la nature chimique du milieu diffusant et sont reliés à la structure chimique de ce milieu.

On voit donc que l'effet Raman, sans être d'un emploi absolument général, se révèle néanmoins comme étant un des meilleurs procédés de spectroscopie moléculaire dont dispose la technique contemporaine.

APPLICATIONS DE L'EFFET RAMAN
A LA
CHIMIE ORGANIQUE

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 27 mai 1932,

par Maurice BOURGUEL,
Professeur à la Faculté des Sciences.

Découvert en 1928 par Sir Venkata Raman, professeur à la Faculté des Sciences de Calcutta, le nouveau phénomène physique qui porte son nom s'est révélé en peu d'années d'une rare fécondité par ses applications à la chimie, tant du point de vue de l'analyse que de celui des problèmes structuraux; sur la demande de M. le Professeur Urbain, M. Bourguel avait bien voulu se charger d'exposer devant la Société les acquisitions dues à cette nouvelle technique dans le domaine de la chimie organique; ce fut la dernière manifestation publique de l'activité scieutilique de notre regretté collègue, qui ne devait guère survivre que d'une semaine à cette brillante conférence.

Déjà très souffrant, M. Bourguel n'avait pu rédiger définitivement que la moitié environ de son exposé; la deuxième partie, concernant la structure des molécules, et la troisième partie, relative à la technique et aux appareils, ont été rédigées par M. Piaux, collaborateur et ami de M. Bourguel, d'après les notes laissées par l'auteur.

PRÉFACE

Je voudrais essayer de vous montrer ce soir par des exemples les services que peut rendre actuellement et que surtout pourra rendre dans un avenir plus ou moins proche à la chimie organique la nouvelle technique de spectrographie mise au point par le physicien hindou, sir C. V. Raman. Je me rends compte combien une pareille tâche est présomptueuse et quelle audace il faut pour prévoir l'avenir d'un enfant de quatre ans et trois mois en se basant sur ses dispositions actuelles. Le premier mémoire de Raman ne remonte, en effet, qu'au mois de mars 1928. Depuis, il a été fait un nombre d'observations considérable pour ce laps de temps si faible, mais bien infime encore vis-à-vis du champ d'expérience qu'offre la chimie organique.

Pour la clarté de ce qui va suivre, je reprendrai d'abord en quelques mots la description du phénomène, que M. Volkringer vous a faite il y a quinze jours.

Quand on éclaire un milieu, gaz, liquide exempt de poussières, solution, suspension, solide même, par un puissant faisceau de lumière monochromatique de fréquence N et que l'on observe au spectrographe la très faible lumière diffusée, à 90° par exemple, on trouve qu'elle se compose :

1° de la radiation principale de fréquence N;

2° de toute une série de radiations d'intensité extrêmement faible (quelques centièmes au plus de l'intensité de N) dont les fréquences N_1, N_2.....N sont de la forme ($N_k = N \pm n_k$ où n_k est indépendant de la radiation excitatrice N et dépend seulement du milieu diffusant.

Autrement dit, sur la plaque photographique on a :

1° la raie de la lumière incidente (radiation excitatrice);

2° de part et d'autre, des raies, raies Raman, dont la distance à la raie excitatrice est indépendante de la radiation excitatrice mais dépend du milieu lui-même.

Deux remarques :

1° Par distance, nous entendons la différence n_k des fréquences entre la raie Raman et la raie excitatrice; on l'appelle fréquence caractéristique ou *fréquence Raman* et on la mesure ordinairement en nombre d'ondes par cm.

Exemple : Tous les composés benzéniques monosubstitués ont une raie à 1000 cm^{-1};

2° Les raies $N_k = N + n_k$ ou raies positives sont extrêmement faibles dès qu'elles s'écartent un peu de la radiation excitatrice; nous ne nous en occuperons pas. Les raies de fréquences $N_k = N - n_k$ ou raies négatives ou encore raies de Stokes offrent seules de l'intérêt car leur intensité ne dépend pas de leur place.

Voici un spectre Raman (voir cliché A, planche I). L'excitation est produite par la raie 4358 du mercure. C'est celui du bromure d'allyle. Je l'ai choisi présentant des raies fortes de faible fréquence Raman de façon qu'il y ait quelques raies positives; on voit qu'elles s'éteignent vite. Voici un autre cliché (voir cliché B planche I), celui du styrolène. Ici, plusieurs excitations : au centre superposition des excitations par 4047 et 4358 (en réalité il y a aussi quelques raies venant de 4078, de 4339, de 4347.) En haut, excitation par 4358 seule, en bas, excitation par 4047 seule (plus quelques raies dues à 4358 qui n'est pas complètement éteinte).

Utilisation des clichés. — Pour permettre le repérage des raies, chaque spectre est encadré de deux spectres de référence — arc au fer, en général.

On pointe les raies à la machine à diviser, on obtient les longueurs d'onde par interpolation, et on transforme en fréquences (nombre d'ondes au cm.); on note enfin la différence de fréquence avec la raie excitatrice, après avoir repéré celle-ci.

Présentation des résultats. — La façon de présenter les résultats varie suivant les auteurs; j'ai adopté la suivante :

Les lettres désignent les raies excitatrices :

a	5791	jaune
b	5770	
c	5461	vert
e	4368	indigo
f	4348	satellites faibles de e
g	4339	
h	4108	satellites faibles de k
i	4078	
k	4047	violet
o	3663	ultra-violet
p	3655	
p	3650	

Le document n'est complet que si l'on indique les intensités respectives des raies; le faire de façon rigoureuse, c'est un problème de photométrie photographique hétérochrome à peu près insoluble; aussi on se contente d'une estimation à l'œil, et on indique les intensités, soit par des chiffres — qui n'ont qu'une valeur de convention — soit par des lettres : *tf* (très faible), *f* (faible), *m* (moyenne), *a*F (assez forte), F (forte) TF (très forte); je préfère et emploie toujours cette dernière méthode, plus conforme à la réalité.

Le tableau ci-dessous se rapporte à l'isoprène.

Tableau I.

Spectre de l'isoprène

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréq. Raman	Moyenne	Intensité
4413,4	e	286	286	f
4440,5	e	423	423	f
4135,2 4461,3	k e	529 529	529	m
4511,5	e	778	778	f
4200,0 4536,6	k e	902 901	901	m bande large
4208,8 4547,0	k e	952 952	952	f
4215,8 4555,4	k e	992 992	992	f
4229,7 4571,6	k e	1070 1070	1070	m
4270,6 4305,5 4619,0	k i e	1296 1297 1295	1296	aF
4287,5 4639,0	k e	1388	1388	f
4294,7 4647,0	k e	1427 1425	1426	aF bande large
4334,1 4671,8 4681,4 4693,8	k g f e	1640 1639 1641 1640	1640	TF
4577,0	k	2864	2864	f
4586,2	k	2908	2908	m
4591,0	k	2930	2930	m
4097,2 4602,5	q k	2989 2984	2986	m
4101,2 4608,3	q k	3013 3012	3012	F
4113,9 4625,3	q k	3089 3091	3090	aF

Première partie : l'analyse spectrale organique.

J'étudierai successivement trois problèmes, d'une difficulté croissante :

L'identification des corps purs.

L'analyse spectrale organique qualitative.

L'analyse spectrale organique quantitative.

Etude des corps purs. — Un spectre Raman étant un spectre de raies ou de bandes très étroites, le premier service, le plus évident que pourra rendre cette nouvelle technique, c'est de permettre l'*identification d'un composé organique*. Cela est facile, car même deux isomères n'ont jamais le même spectre. Voici par exemple deux carbures, les phénylpropènes (voir cliché C, planche I).

$$C^6H^5.CH{=}CH.CH^3 \qquad C^6H^5.CH^2.CH{=}CH^2$$

dont les spectres ont été enregistrés sur la même plaque, avec le même temps de pose...

On voit que la confusion n'est pas possible.

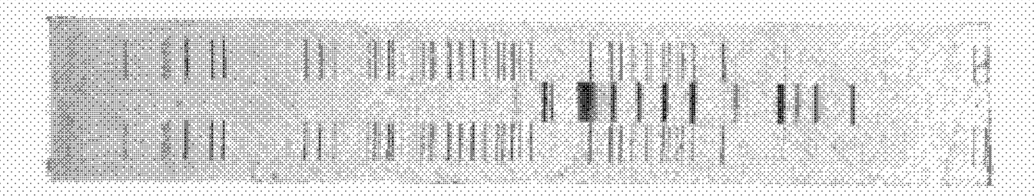
L'effet Raman ne permet pas seulement d'identifier un corps pur. Ce ne serait pas là un progrès appréciable : les méthodes d'identification étant extrêmement nombreuses en chimie. Toutefois, il peut y avoir des domaines où la chimie organique est, sinon désarmée, du moins mal armée ; dans l'étude des carbures, des terpènes, par exemple, où il y a de très nombreux isomères de structure, souvent non cristallisés, donc difficiles à identifier. Ici, on a alors intérêt à utiliser le spectre Raman. Nous verrons tout à l'heure que ce n'est ni long ni difficile, et, point important, on a un critérium d'une sûreté absolue.

Etude des mélanges.

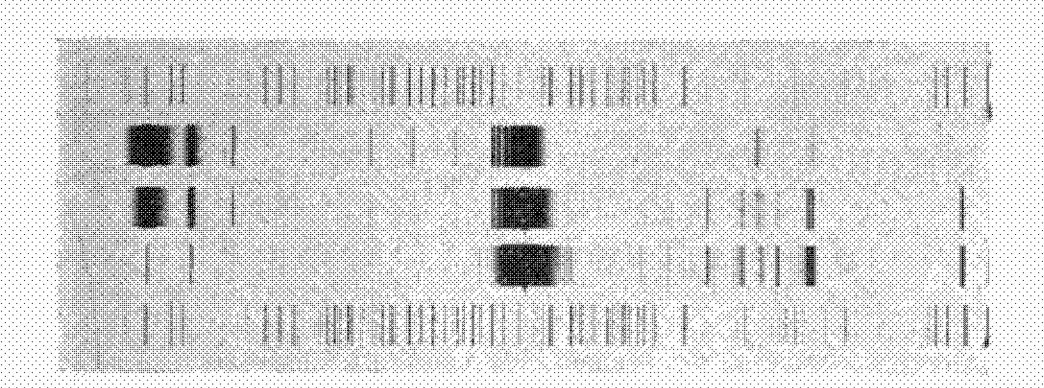
Mais, c'est dans le cas des mélanges que l'effet Raman montre tous ses avantages.

En général, le spectre d'un mélange n'est que la superposition des spectres des composants, avec des intensités proportionnelles aux concentrations moléculaires. Ce n'est pas toujours vrai. Il est évident que s'il y a réaction ou association moléculaire au sein du mélange, la superposition exacte n'est pas réalisée dans le spectre résultant. Certaines raies peuvent être déplacées, d'autres peuvent apparaître, puisque de nouvelles molécules se sont formées ; ceci se produit par exemple quand on dissout l'acide acétique dans différents solvants. Ce cas particulier a été étudié par MM. Dadieu et Kohlrausch (1). Voici le tableau donné par les auteurs :

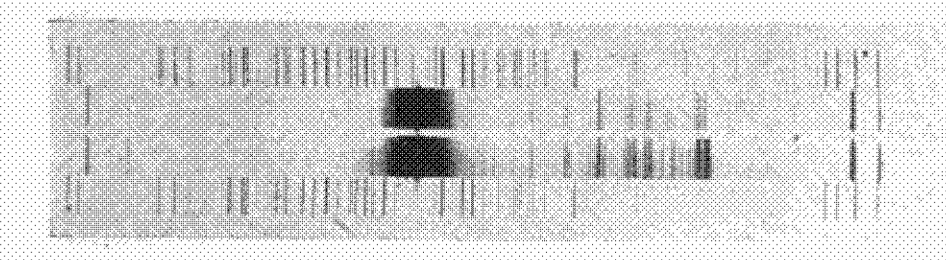
(1) Dadieu et Kohlrausch, *Physik.*, Z. t. 31, p. 514 ; 1930.



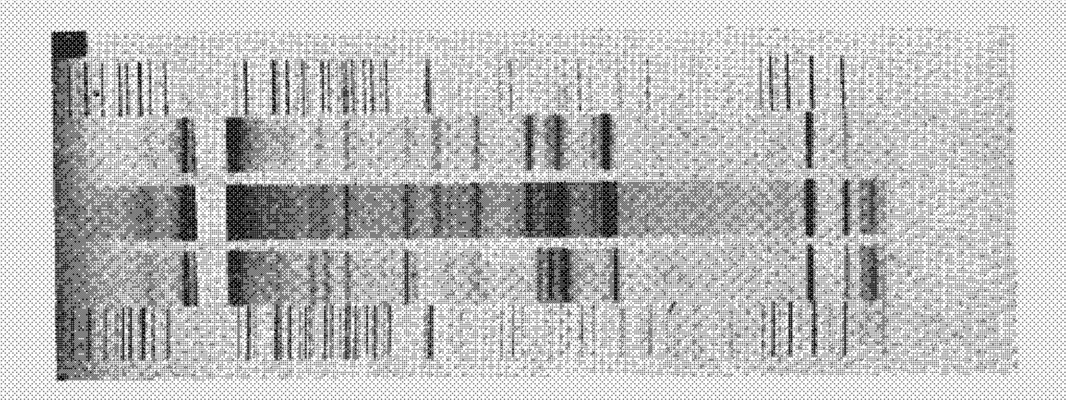
A. — Spectre du bromure d'allyle.



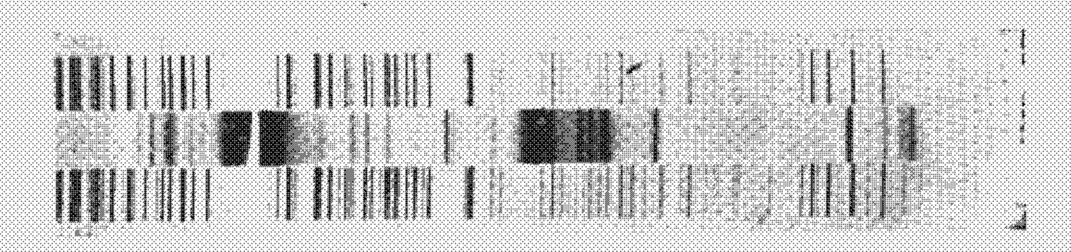
B. — Spectres du styrolène ; excitations variées.



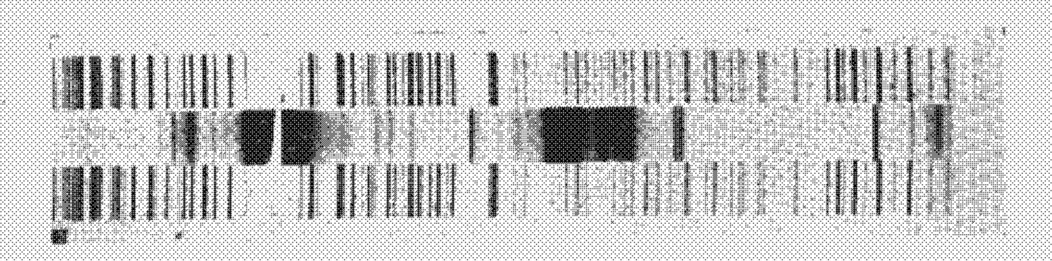
C. — Comparaison allyl- et propényl-benzènes.



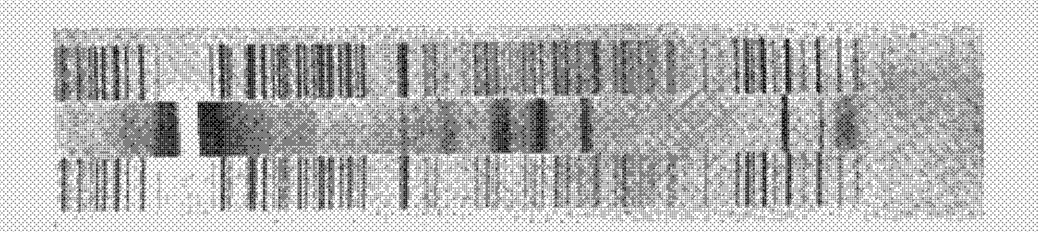
D. — Mélange triméthyléthyléthylène-isoprène.



E. — Triméthyléthylène brut.



F. — Triméthyléthylène - têtes.



G. — Mélange pentènes 1 et 2.

TABLEAU II.

Mélanges équimoléculaires d'acide acétique avec quelques solvants

CH^3CO^2H seul	CH^3CO^2H + C^6H^6	CH^3CO^2H + $(C^2H^5)^2O$	CH^3CO^2H + C^2H^5OH	CH^3CO^2H H^2O
440 (3)	448 (0)	438 (5)	439 (3)	451 (2)
614 (5)	608 (5)	616 (3)	614 (4 b)	623 (3 b)
889 (6)	892 (4)	895 (3)	880 (10)	893 (6 b)
1280 (1 b)	—	1270 (1 b)	1270 (1)	1267 (2 b)
1368 (4 b)	1362 (2)	1342 (3)	1352 (4)	1361 (3)
1432 (4 b)	1411 (0) 1480 (0)	1452 (5 b)	1452 (5)	1429 (3 b)
1600 (4 b)	1656 (2)	1664 (0,5) 1750 (0,5)	1706 (3)	1676 (2 b)
2940 (10 b)	2940 (6 b)	2934 (10 b)	2935 (10 b)	2940 (10 b)

A la précision des mesures, l'eau ne produit rien, sauf un élargissement des raies.

La solution dans le benzène affaiblit considérablement deux raies 440 et 1432. Cette dernière est en outre dédoublée.

L'alcool et l'éther agissent surtout sur la raie 1669 qui est fortement déplacée et même dédoublée. Ce point est extrêmement intéressant car cette raie est justement celle du carbonyle C=O.

Il est encore un peu tôt pour tirer des conclusions fermes d'un tel phénomène, si ce n'est qu'il se passe quelque chose. Il faudrait connaître les lois chimiques qui régissent le déplacement des raies et c'est là un travail à peine ébauché encore, comme nous le verrons tout à l'heure. En tout cas, on saisit immédiatement l'intérêt qu'il y aurait : 1° à faire des mesures précises de position, voire d'intensité.

2° A étudier l'influence d'une dilution progressive. Nous voyons donc, en passant, un service que peut rendre l'effet Raman : il peut mettre sur la piste de réactions temporaires qui se passent au sein des mélanges, et il nous renseignera, quand nous serons plus avancés, sur la nature de ces combinaisons labiles.

Revenons aux mélanges sans réactions ni associations. Voici un exemple d'analyse spectrale : nous voulions, avec M. Piaux, préparer le diméthyl-1-allène $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C{=}C{=}CH^2$ en enlevant 2 BrH au dibromure du triméthyléthylène $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$, d'après les indications de plusieurs auteurs. Il est évident que l'isoprène $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2}{CH^3}{>}C\text{-}CH{=}CH^2$ est à craindre, mais nous espérions pouvoir fractionner et suivre l'enrichissement en l'un ou l'autre des carbures grâce à l'effet Raman. Pour enlever 2 BrH nous avons employé la quinoléine indiquée comme donnant le résultat cherché. L'analyse spectrale nous a révélé immédiatement la présence attendue d'isoprène en grande quantité, puis celle, totalement inattendue de triméthyléthylène en quantité importante elle aussi. Voici un cliché Raman (voir cliché D, planche II) où nous avons mis au centre le liquide analysé (pseudodiméthylallène). On voit que toutes les raies des spectres latéraux se retrouvent dans le spectre central. On voit même plus : il n'y en a pas d'autres. Nous étions donc assurés de

n'avoir pas obtenu du tout du carbure cherché. Sans l'effet Raman nous aurions probablement annoncé la formation d'un diméthylallène impur, souillé « d'un peu d'isoprène ».

Pour montrer avec quelle précision se réalise une analyse de ce genre, voici la comparaison des déterminations faites tant sur le mélange que sur l'isoprène et le diméthylallène.

TABLEAU III.

Isoprène		Pseudodiméthylallène	Triméthyléthylène
D. et K.	B. et P.		
		258	253
289	286	286	
		389	389
423	423	426	
		446	444
530	529	529	528
		766	767
779	778		
		802	803
899	901	899	
954	952	853	
994	992	991	
1070	1070	1070	
1291	1296	1295	
		1339	1338
1380	1388	1385	1383
1420	1420	1425	
		1453	1446
1636	1040	1640	
		1679	1679
		2734	2732
		2864	2861
		2885	2885
	2908		
2920		2920	2922
	2930		
		2975	2973
2983	2980		
3010	3012	3014	
			3055
3083	3090	3093	

Un autre exemple est tiré d'un mémoire de MM. Dupont, Daure et Lévy qui paraîtra bientôt au *Bulletin* (2). Il s'agit de l'étude d'un terpène, l'α-phellandrène :

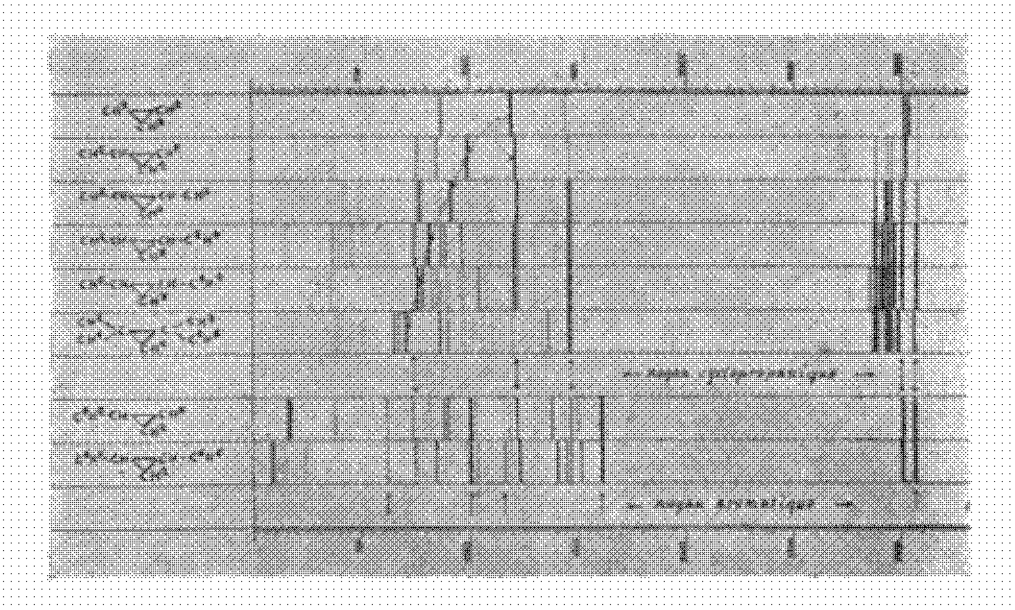
$$CH^3.C\begin{cases}CH{=}CH\\CH.CH^2\end{cases}CH.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\quad(C^{10}H^{16})$$

Il était considéré comme un corps pur. Son spectre a montré immédiatement de nombreuses raies appartenant au cymène :

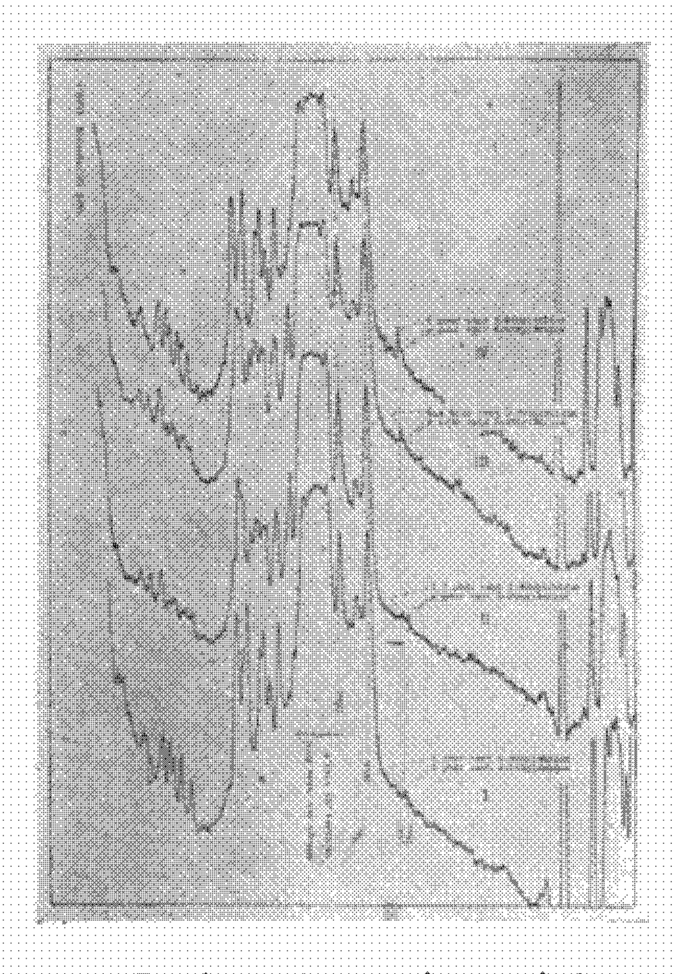
$$CH^3.C\begin{cases}CH{=}CH\\CH.CH\end{cases}C.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\quad(C^{10}H^{14})$$

Puis les auteurs ont hydrogéné leur α-phellandrène ; le spectre des produits d'hydrogénation s'est trouvé être la superposition exacte des spectres du cymène qui reste inaltéré, et du carvomenthène :

(2) DUPONT, DAURE et LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 923.



H. — Dessin de spectre : carbures cyclopropaniques.



I. — Enregistrements pour analyse quantitative.

$$CH^3.C\lessgtr^{CH^2.CH^2}_{CH-CH^2}>CH.CH<^{CH^3}_{CH^3} \quad (C^{10}H^{18})$$

déjà connu, sans raies appartenant à un troisième corps. Ce dernier résultat confirme le premier et montre que le mélange n'était composé que de cymène et d'α-phellandrène.

Pour réaliser l'analyse spectrale organique, faut-il donc alors posséder un recueil des spectres des composés organiques ? Evidemment un tel recueil serait utile, et sa publication au fur et à mesure, souhaitable puisque le spectre Raman est un document caractéristique, quelque chose comme les empreintes digitales qui signalent un composé partout où il passe. Un jour viendra, et certainement tout proche où un Congrès International de Chimie mettra cette question à l'ordre du jour. Il faudra alors choisir une valeur minima pour la précision des mesures à conserver et à ce sujet, il est à souhaiter que les auteurs de chaque mémoire indiquent la dispersion de l'appareil utilisé. On trouve en effet souvent de fortes divergences entre les déterminations pour un même corps et il est manifeste qu'intégrer certaines d'entre elles dans une moyenne ne produit d'autre résultat que de fausser la moyenne.

Mais je vais montrer qu'un tel recueil n'est pas indispensable. En effet, pour déceler un composé dans un mélange, seules quelques raies importantes et particulièrement caractéristiques suffisent. Je montrerai même ensuite que la connaissance de lois dans le genre de celle que j'ai établie pour les composés éthyléniques permet de caractériser un composant d'un mélange sans en avoir fait le spectre au préalable. En fait, nous avons déjà réussi au Laboratoire plusieurs identifications d'impuretés avant d'en avoir fait le spectre.

Mais avant d'en arriver à ce point de mon exposé, quelques explications sont nécessaires.

Classement expérimental des raies. — Quand on examine une série de spectres Raman de composés déjà un peu compliqués, on est frappé du fait que les raies se groupent pratiquement dans deux régions : la première entre 0 et 1500 avec un grand nombre de raies d'intensité très diverses ; la seconde entre 2800 à 3800, avec de nombreuses raies très serrées. Dans l'intervalle, seulement quelques raies fortes isolées de 1500 à 2800, surtout d'ailleurs entre 1550 et 1800, puis entre 2000 et 2300. En particulier, pour les composés sans liaisons multiples, de quelque nature que ce soit, il n'y a de raies que dans les 2 régions extrêmes.

Voici la reproduction d'un dessin (*) de spectres de carbures qui illustre bien ce fait (voir planche III).

On admet que les raies de grande fréquence (vers 3000), correspondant donc à des vibrations rapides, sont dues aux vibrations des atomes d'H, légers vis-à-vis des atomes de carbone. Le spectre du méthane, composé uniquement de raies vers 3000, confirme cette

(*) Un dessin est plus net qu'un spectre original, compliqué par la superposition des spectres Raman d'excitations diverses, et des raies dues au mercure.

façon de voir. Par contre, les raies de basse fréquence, en majeure partie du moins, correspondraient aux vibrations complexes de l'ensemble des atomes lourds.

C'est d'ailleurs un fait d'expérience que plus les atomes sont lourds, plus les raies se rapprochent de la raie excitatrice. On en trouve un exemple très net dans la comparaison faite par Daure des chlorures CCl^4, $SiCl^4$, $TiCl^4$, $SnCl^4$. Elles ne correspondent certainement pas toutes aux vibrations du squelette d'atomes lourds; on est persuadé maintenant par exemple que la bande forte 1450 commune à tous les composés aliphatiques ne correspond pas aux vibrations C–C, comme on l'a cru au début; cette fréquence apparaît dès qu'il y a un CH^2 ou un CH^3 dans la molécule. Mais la majeure partie doit tout de même correspondre aux vibrations de la chaîne carbonée. Voyons comment.

Si on prend une molécule simple comme la molécule d'éthane, elle ne possède dans les basses fréquences qu'une raie forte à 990 et une raie à 1460 qu'il convient de laisser de côté, comme nous venons de le voir; 990 est la fréquence de vibration des deux atomes de C l'un contre l'autre. On peut relier cette fréquence à la force de liaison en imaginant 2 masses m_1 et m_2 liées par une force élastique F dont la valeur est proportionnelle à l'élongation x du déplacement à partir de la position d'équilibre : $F = f.x$.

La mécanique donne pour la fréquence ν (en secondes^{-1}) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}$$

ce qui, les unités étant convenablement choisies, permet de calculer f; nous y reviendrons.

Au delà de deux masses le problème est beaucoup plus compliqué. On a des masses m_1, m_2, m_3..., etc., liées par des forces qui ne sont pas forcément égales ; c'est l'ensemble qui vibre et le calcul ne permet que dans quelques cas de remonter aux forces de liaisons.

Groupements fonctionnels. — On s'est rapidement aperçu que cette règle de vibration de l'ensemble de la molécule présente des exceptions. Un grand nombre de groupements fonctionnels gardent dans l'effet Raman leur individualité propre; autrement dit, la présence de certains groupements fonctionnels dans l'architecture de la molécule entraîne l'apparition de raies dans des domaines spectraux très restreints.

Prenons, par exemple, la fonction éthylénique. L'éthylène a 2 raies fortes au-dessous de 2800, à 1342 et 1623. La seconde se retrouve toujours dans tous les composés éthyléniques, plus ou moins légèrement déplacée. On la retrouve même dans les cycles fermés où la fermeture de la chaîne semblerait présager un couplage plus serré. Voici un tableau des valeurs enregistrées pour des composés aussi variés que possible.

Tableau IV.

Composés éthyléniques - Fréquences caractéristiques

Ethylène liquide	$CH^2=CH^2$	1620	a
Bromure de vinyle	$CH^2=CHBr$	1598	b
Acroléine	$CH^2=CH.CHO$	1618	b
Ac. Acrylique	$CH^2=CH.CO^2H$	1638	b
Chlorure d'allyle	$CH^2=CH.CH^2Cl$	1641	a
Butène-1, pentène-1, etc.	$CH^2=CH.CH^2R$	1642	b
Alcool allylique	$CH^2=CH.CH^2OH$	1646	b
Propène liquide	$CH^2=CH.CH^3$	1647	b
Erythrene	$CH^2=CH.CH=CH^2$	1634	a
Cyclohexène	$CH^2<^{CH=CH}_{CH^2.CH^2}>CH^2$	1654	b
Limonène	$CH^3.C<^{CH^2.CH^2}_{CH.CH^2}>CH.C<^{CH^2}_{CH^3}$	1645 / 1681	b
Toluène	$C^6H^5.CH^3$	1604	a
Phénylacétylène	$C^6H^5.C\equiv CH$	1601	b
Phényl-1-propène-1 (cis)	$C^6H^5\ CH=CH.CH^3$	1600 / 1642	b
— (trans)	—	1600 / 1664	b
Vinylcyclopentène	$CH^2<^{CH^2.CH^2}_{CH=CH.CH=CH^2}$	1584 / 1638	b

a Chiffres extraits du livre de Kohlrausch : Der Smekal-Raman effekt. J. Springer, Berlin - 1931 - p. 322 et suivantes.

b Mesures personnelles.

On voit nettement que le groupement C=C garde son individualité; il vibre isolément, quelles que soient les substitutions de part et d'autre. Ce n'est plus une vibration d'ensemble, mais une vibration locale.

Le même phénomène se retrouve pour un grand nombre de fonctions. En voici une liste.

Tableau V.

Fréquence moyenne approximative de quelques fonctions

Fonction	Liaison	Fréquence	Fonction	Liaison	Fréquence
Ethylénique	C=C	1620	Mercaptan	C—S	660
Acétylénique	C≡C	2200	—	S—H	2550
Acide organique	C=O	1660	Amine	N—H	3300
Ether sel	C=O	1730	Dérivé nitré	NO^2	1560
Aldéhyde ou cétone	C=O	1720			1380
Chlorure d'acide	C=O	1780	Chlorure	C—Cl	670
Nitrile	C≡N	2250	Bromure	C—Br	560
Carbylamine	N≡C	2150	Iodure	C—I	500

Noyau benzénique monosubstitué : 623 1000 1039 1155 1600 3

Noyau cyclopropanique : 1200 3000 3065

Par contre on ne trouve rien de caractéristique pour certaines liaisons, telles que la liaison C-O des alcools par exemple; il en est de même de la liaison C-N des amines. Je crois qu'on peut donner de ce fait l'explication suivante. *Un groupement de deux masses n'est pas entraîné dans la vibration générale de la molécule quand sa période propre est notablement différente des périodes des oscillations voisines.* On remarque, en effet, sur le tableau précédent que toutes les fréquences citées sont très différentes de la fréquence 990 des deux atomes simplement liés de l'éthane. Par contre, *quand le groupement fonctionnel à une fréquence propre*

très voisine de la fréquence des oscillateurs voisins, il y a *couplage* et *c'est l'ensemble qui vibre*; c'est ainsi que la fréquence de la liaison C-O étant 1035 dans l'alcool méthylique, celle de la liaison C-N étant 1034 dans la méthylamine, ces groupements ne gardent pas leur individualité dans les homologues de ces deux corps, par suite de l'existence des liaisons voisines C-C de fréquence propre 990.

Ou a une confirmation de cette façon de voir en considérant le spectre de l'allène, que nous avons étudié avec M. Piaux : alors que tous les carbures mono ou polyéthyléniques possèdent une raie vers 1600, *même quand leurs liaisons sont conjuguées*, *l'allène n'en a pas*. C'est qu'ici les deux moitiés de la molécule sont des oscillateurs de même période, il y a couplage ; on peut calculer à priori les rapports des fréquences de l'éthylène et de l'allèue, en considérant, ainsi qu'il est dit plus haut, d'une part deux masses égales m liées par une force élastique $F = f.x$, et d'autre part trois masses égales m en ligne droite, liées entre elles par deux forces identiques à la force F précédente. On trouvera notre calcul dans un mémoire à paraître au *Bulletin* (3) ; il conduit à prévoir 1150 pour l'aliène, alors que l'expérience donne 1073 ; la différence provient vraisemblablement du fait que l'identité des forces de liaison dans l'aliène et dans l'éthylène n'est qu'approximative.

Conséquences pour la détection des composants des mélanges. — Ainsi donc, à la plupart des fonctious correspondent une ou plusieurs raies permettant de les caractériser. Dans les corps purs, cela n'avait pas un gros intérêt pratique, mais il n'en est pas de même dans les mélanges : *on peut déceler des traces d'un composant*, d'une impureté par exemple, *par l'apparition d'une raie de la fonction qu'il porte*, et le diagnostic est le plus souvent d'autant plus facile à faire que ces raies caractéristiques des fonctions se présentent dans une des régions du spectre Raman pauvres en raies.

Voici un exemple que nous avons rencontré avec MM. Lespieau et Wakeman (4), qui recherchaient les méthodes de préparation les meilleures pour les carbures cyclopropaniques ; on sait que le problème, simple en apparence, est au contraire des plus délicats : d'une part, les matières premières sont très fréquemment des mélanges d'isomères, dont certains ne peuvent donner le résultat cherché, d'autre part, la fermeture du cycle peut être accompagnée d'isomérisation ; le tout conduit à l'obtention de carbures éthyléniques isomères du carbure cherché, et la détection de ces derniers est difficile par suite de la grande tendance du cycle en C^3 à s'ouvrir sous l'influence des réactifs de la liaison éthylénique.

L'effet Raman résout le problème par le simple examen des spectres à la loupe ; s'il y a des impuretés éthyléniques, nous aurons une ou plusieurs raies voisines de 1640, tandis que si les carbures cyclauiques sont purs, il n'y aura de raies qu'entre 0 et

(3) Bourguel et Piaux, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1041.

(4) Lespieau, Bourguel et Wakeman, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 400.

1450 d'une part, puis entre 2850 et 3100 d'autre part. MM. Lespieau et Wakeman ont pu ainsi juger les méthodes, éliminer les mauvaises et garder les bonnes.

Voici d'autres exemples :

Formes énoliques. — On décèle immédiatement la présence d'une forme énolique par l'apparition de la raie des doubles liaisons C=C. MM. Dadieu et Kohlrausch (5) l'ont montré pour l'acétylacétate d'éthyle : ils ont trouvé dans le spectre de ce composé 3 raies entre 1800 et 1600, à savoir : 1740, fréquence carastéristique de la liaison C=O des éthers-sels ; 1720, caractéristique de la liaison C=O des aldéhydes et cétones ; enfin, une raie à 1632, qui correspond certainement à une double liaison C=C ; ils ont d'ailleurs trouvé une raie extrêmement faible à 3380, qui représente la vibration de l'hydrogène lié à l'oxygène. Pour que la démonstration soit complète, il faudrait évidemment obtenir des éthers à teneur variable en énol, les stabiliser suffisamment longtemps pour pouvoir prendre des spectres et montrer ainsi la variation d'intensité relative des raies ; cela ne doit pas être impossible.

On conçoit tout l'intérêt de ce mode nouveau d'investigation surtout si l'on peut faire des mesures quantitatives ; je montrerai tout à l'heure comment on peut faire de telles mesures.

Formes lactoniques. — Les mêmes auteurs, étudiant avec M. Pongratz (6), les maléates de méthyle et d'éthyle, ont trouvé d'abord la raie caractéristique de la liaison C=C, à 1650-1653, puis celle de la liaison C=O des éthers-sels, à 1727-1724, puis une troimière raie à 1843-1840 ; ils attribuent cette raie inattendue au CO= d'une forme lactonique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH = CH \\ \text{——O——} \end{matrix} > C = O$$

dont l'existence avait déjà été soupçonnée par plusieurs auteurs.

En fait, cette raie 1840 manque totalement dans les éthers fumariques, forme isomère trans, et on comprend qu'il doit bien en être ainsi si l'hypothèse formulée est exacte. Il y a toutefois lieu d'être étonné de la haute valeur (1840) de la fréquence de vibration ainsi attribuée au carbonyle ; on pourrait penser *a priori* qu'une lactone se rapprocherait assez des éthers-sels ; il faudrait faire la vérification. La vérification a été effectuée depuis lors par Kohlrausch, Pongratz, Seka, qui ont retrouvé des fréquences voisines de 1850 cm^{-1} dans les anhydrides d'acides (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, t. **66**, p. 1). D'ailleurs, les formes trans, fumarates de méthyle et d'éthyle, doivent avoir également une structure assez compliquée, car ils ont eux aussi trois raies éthyléniques 1635-1750-1724 et 1640-1657-1722 ; l'origine de la première de ces raies, 1635-1640, est assez mystérieuse.

Personnellement, en étudiant l'acide acrylique :

$$CH^2{=}CH.C \leqslant \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

(5) Dadieu et Kohlrausch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 1657.

(6) Dadieu, Kohlrausch et Pongratz, *Sitzungsber Wiener Akad.*, 1931, t. **140**, p. 353.

j'ai bien trouvé à 1638 la raie de la liaison C=C, à 1660 celle du C=O de la fonction acide, puis une raie très faible vers 1725 ; je me demande si cette raie ne serait pas aussi celle d'une forme lactonique :

$$CH^2 \lessdot \overset{CH^2}{\underset{O}{}} \gtrdot C{=}O \quad \text{ou} \quad CH^3\diagup \overset{CH—C{=}O}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}$$

car sa fréquence correspond bien à la région des éthers-sels; elle ne peut provenir d'un reste d'acroléine, matière première dans la préparation de l'acide, car la raie du C=O de l'acroléine est à 1692.

Bien entendu, tous ces résultats ne sont pas définitifs, on peut sans doute trouver d'autres interprétations ; j'ai tenu à les donner, simplement pour indiquer un domaine de travail des plus intéressants pour l'effet Raman.

Mélanges d'isomères. — L'effet Raman est précieux pour l'analyse des mélanges d'isomères, et plus particulièrement de ceux qui sont inséparables par distillation ou cristallisation : en effet, la raie caractéristique d'une fonction n'est pas absolument fixe, elle se déplace d'un isomère à l'autre, dans un domaine restreint, bien entendu, mais suffisamment pour que, la plupart du temps, les raies des deux isomères soient nettement distinctes.

Voici par exemple le cas des phénylpropènes isomères, qae j'ai déjà cités plus haut (cliché C, planche I) : nous avons mis, M. Lespieau et moi, en bas le propénylbenzène $C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$, et en haut l'allylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH{=}CH^2$.

Dans le domaine des raies éthyiéniques, on voit :

1° A gauche, une raie forte commune aux deux isomères, à 1600 : elle correspond aux doubles liaisons du noyau benzénique ;

2° A droite, une autre raie forte, dont la position est notablement différente d'un spectre à l'autre : 1664 dans le premier, 1642 dans le second, correspondant à la double liaison extérieure au noyau ;

3° En regardant de plus près le spectre du premier composé, on aperçoit, entre 1600 et 1664, une raie faible, dont la position coïncide avec la raie 1642 du second, cette raie faible correspond peut-être à une petite quantité d'allylbenzène, car le propénylbenzène étudié a été préparé par isomérisation au moyen de la potasse caustique de cet allylbenzène ; une autre explication également valable a été trouvée depuis, j'y reviendrai un peu plus loin en parlant de l'isomérie cis-trans (voir 2e partie de la Conférence) ;

Voici d'autres exemples, qui montrent comment on peut traiter des cas plus compliqués ; ayant étudié un certain nombre de pentènes isomères, de formule brute commune C^5H^{10}, nous avons trouvé pour les fréquences qui leur correspondent les valeurs suivantes :

Pentène-1	$CH^3.CH^2.CH^2.CH{=}CH^2$	1642
Méthyl-2-butène-1	$CH^3.CH^2.\underset{\vert \atop CH^3}{C}{=}CH^2$	1652
entène-2 cis	$CH^3.CH^2.CH{=}CH.CH^3$	1658
— trans	—	1673
Méthyl-2-butène-2 ou triméthyléthylène	$CH^3.CH{=}\underset{\vert \atop CH^3}{C}.CH^3$	1679

qui sont suffisamment différentes pour que, si deux ou même trois isomères sont mélangés, on les distingue très bien ; p. ex. : ayant préparé le triméthyléthylène par déshydratation de l'alcool amylique tertiaire, nous avons obtenu un spectre (cliché n° E) contenant les raies du triméthyléthylène et du méthyl-éthyl-éthylène, celle-ci très faible ; un second cliché a été fait, correspondant aux têtes de ce mélange, après de nombreux tours de fractionnement, où la raie du méthyl-2-butène-1 est devenue aussi forte que celle du triméthyléthylène. (Cf. Bourguel et Piaux, *loc. cit.*) (cliché n° F, planche II) ; le cliché suivant : (cliché n° G, planche II) comporte trois raies très rapprochées (sur le cliché original, la distance des raies extérieures est de 6 Å, soit 0,25 mm.) ; ce sont, dans l'ordre, à partir de la gauche : 1642 (pentène-1), 1658 (pentène-2 cis) et 1673 (pentène-2 trans) ; ce mélange de carbures a été obtenu dans mon laboratoire par M. Courtel, en déshydratant le pentanol-2 : $CH^3.CHOH.CH^2.CH^2.CH^3$ sur alumine ; les raies ont été identifiées de la façon suivante : le pentène-1 nous était déjà connu, les deux pentènes ramifiés du tableau ci-dessus également ; le troisième pentène ramifié connu, méthyl-3-butène-1 ou isopropyléthylène :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.CH=CH^2$$

bout trop bas (13° plus bas que notre mélange) pour qu'il puisse être présent après des rectifications nombreuses et soignées ; il n'y a plus de possible que les pentènes-2 cis et trans, ce qui a été vérifié ainsi : d'abord M. Piaux a obtenu, par déshydratation du pentanol-3 sur l'acide phosphorique sirupeux, un mélange contenant encore deux des carbures du premier, avec les raies 1658 et 1673, mais les intensités relatives de ces deux raies étaient très différentes dans les deux spectres, *ce qui prouve bien que les deux raies n'appartiennent pas au même composé* ; nous avons été amenés ainsi à étudier d'une manière plus générale le problème de l'isomérie cis-trans dans les carbures de formule générale $CH^3.CH=CH.R$; cette étude qui fera l'objet d'une prochaine note aux comptes-rendus de l'Académie des Sciences (7), a été conduite comme suit : l'hydrogénation de carbures acétyléniques, par la méthode de semi-réduction au moyen du palladium colloïdal, selon la méthode que j'ai minutieusement décrite au *Bulletin* (8), a permis à Mlle Gredy de préparer des carbures éthyléniques *certainement cis* : trois carbures de la série grasse ainsi obtenus, les pentène, octène et nonène-2 cis, ont tous les trois une *seule raie éthylénique* à 1658 ; de plus, soit par fixation de brome sur ces carbures et traitement ultérieur par la poudre de zinc, soit encore par stéréomutation sous l'influence de l'iode et de la lumière, soit enfin par déshydratation d'alcools $R.CH^2.CHOH.CH^3$ (qui se déshydratent presque intégralement en 2), Mlle Gredy a obtenu des mélanges cis et trans ; les trois procédés ont fourni le même mélange, présentant, à côté de la raie 1658 du carbure cis, une raie à 1673 ou 1674 qui — d'après

(7) Bourguel, Mlle Gredy et Piaux, *C. R.*, juillet 1932, t. 195, p. 129.
(8) Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1476.

les méthodes employées — ne peut appartenir qu'à l'isomère trans.

Les mêmes méthodes, appliquées par Mlle Gredy au cas du propénylbenzène lui ont donné un carbure cis de fréquences 1600 et 1642 et un mélange cis-trans de fréquences 1600-1642-1661.

J'ai tenu à exposer un peu longuement ces divers exemples d'*analyse spectrale organique qualitative* pour montrer comment, dans le cas de mélanges d'isomères possédant la même fonction, l'étude d'une toute petite région du spectre suffit pour résoudre le problème; bien entendu, d'autres raies pourraient servir, mais elles seraient moins commodes, étant en général moins intenses et placées dans des domaines plus encombrés.

Analyse spectrale organique quantitative. — L'effet Raman est un effet moléculaire, et dans la majorité des cas l'intensité d'une raie déterminée est proportionnelle à la concentration du composé auquel elle correspond ; on conçoit que la spectrographie Raman soit susceptible de mesures quantitatives, puisque deux corps différents donnent des raies *séparées* : c'est un problème de photométrie photographique, relativement facile à résoudre, si l'on n'exige pas une précision par trop grande; étant donnée en effet l'irrégularité des plaques photographiques actuelles, on ne peut guère espérer dépasser quelques pour cent, mais cette précision est néanmoins capable de donner des renseignements des plus utiles dans des cas où les méthodes de dosage purement chimiques échouent complètement. Je montrerai tout à l'heure comment on peut, par exemple, au moyen de l'effet Raman, résoudre le problème de l'isomérie citronnellol-rhodinol.

Le problème de l'analyse quantitative par spectrographie Raman présente plusieurs solutions, je vais en exposer deux :

1re *solution.* — Prenons par exemple le mélange des deux pentènes-2-cis et trans, que j'ai déjà cité : l'expérience nous a montré qu'ils sont absolument inséparables par distillation : entre les différentes fractions, après plusieurs tours, il n'y a aucune différence d'intensité relative entre les raies; on ne voit pas comment on pourrait résoudre le problème du dosage par des moyens chimiques.

Appelons A et B nos deux corps ; il faudra d'abord mesurer le rapport des intensités lumineuses correspondant aux deux raies d'un mélange en proportions inconnues, puis comparer ce rapport à celui que donne un mélange en proportions connues — en quantités égales par exemple — ; ceci suppose, bien entendu, que l'on puisse obtenir les deux corps A et B séparément à l'état pur, pour les mélanger dans un rapport connu ; dans certains cas, cette condition est remplie, le plus souvent, elle ne pourra l'être, un seul des isomères pourra être préparé à l'état de pureté, A par exemple; c'est précisément le cas ici pour les pentènes-2 : dans l'état actuel de nos recherches, seul l'isomère cis a pu être obtenu à l'état pur, par semi-réduction de l'acétylènique correspondant, comme je l'ai dit tout à l'heure.

Nous ne sommes pas désarmés pour cela ; nous aurons recours à un corps auxiliaire C, ayant une raie voisine des deux raies à comparer ; nous ferons d'abord le spectre du mélange A + C en

parties égales, puis le spectre d'un mélange de A et C en d'autres proportions connues, 30 0/0 C et 70 0/0 de A par exemple, et enfin le spectre d'un mélange de 30 0/0 de C avec 70 0/0 du mélange inconnu de A et de B ; la comparaison des raies de A et de C dans les trois clichés nous donnera la concentration de A dans le troisième mélange, d'où par différence celle de B ; dans le cas des pentènes-2, nous pensons employer comme corps auxiliaire C le pentène-1, facile à obtenir pur.

Dans la pratique, des difficultés apparaîtront certainement ; j'en prévois une dès maintenant : les raies étant très rapprochées (je rappelle que les trois raies correspondant à ces trois pentènes recouvraient tout au plus 1/4 de mm. sur ma plaque), et les images étant forcément assez larges, ne serait-ce que par suite de l'irradiation de la lumière par les grains de l'émulsion, ces images empiètent les unes sur les autres ; la difficulté n'est pas insurmontable ; j'ai justement fait construire un spectrographe très dispersif pour séparer les raies le plus possible et étudier la réalisation de mesures quantitatives.

2e *solution.* — Une deuxième solution est celle que nous avons employée avec MM. Lespieau et Wakeman (4). J'ai montré plus haut comment nous avions analysé les carbures cyclopropaniques ; pour juger du degré de sensibilité de l'analyse et déterminer la teneur maxima des impuretés, nous avons opéré de la façon suivante : à un carbure cyclopropanique, dont le spectre était exempt de raies dans la région 1600, nous avons volontairement ajouté une impureté éthylénique isomère en quantité connue : 1,3 ; 2,4 ; 5 0/0, et nous avons cherché à quel pourcentage la raie correspondante apparaissait ; dès 2,4 0/0, l'impureté se signalait nettement à la loupe ; nous avions bien entendu pris la précaution de choisir comme impureté volontairement ajoutée un carbure 1-éthylénique, dont la raie ne risquait pas de se superposer à celle de l'impureté involontaire, présumée éthylénique en position 2 ou 3 ; la non observation de cette précaution aurait évidemment faussé nos conclusions.

L'emploi d'un microphotomètre enregistreur, celui de MM. Chalonge et Lambert, nous a permis d'aller plus loin ; voici un cliché (ci. I, planche III) qui est la superposition de quatre enregistrements :

Un cylopropanique supposé seul, puis les mélanges avec 1,3 ; 2,4 ; 5 0/0 de l'éthylénique-1-isomère ; on voit avec quelle netteté 2,4 0/0 se signalent ; en regardant de plus près, à côté de la raie correspondante, on aperçoit un petit accident, à peine supérieur aux irrégularités dues aux grains d'argent, mais dont la position est absolument fixe (à 1665 environ) sur les quatre enregistrements ; il s'agit certainement d'une raie très faible, appartenant à un éthylénique-2, dont c'est justement le domaine, nous le verrons plus loin. Le microphotomètre est donc plus sensible que l'œil. Enfin, nous pouvons évaluer à 1,3 0/0 environ la teneur du carbure initial en cette impureté, car les raies ont manifestement la même intensité sur le deuxième enregistrement, sous réserve bien entendu que deux isomères donnent des raies d'intensité égale, ce qui est vraisemblable dans le cas présent, mais inexact dans d'autres cas.

DEUXIÈME PARTIE. — STRUCTURE DES MOLÉCULES.

L'analyse spectrale organique, malgré tout son intérêt, ne représente qu'une petite partie des services que rendra l'effet Raman. Nous allons voir maintenant comment il peut aider à la détermination de la structure des molécules, en nous permettant d'abord d'être renseignés sur la *nature des liaisons*, puis sur *leur place dans l'architecture moléculaire* ; pour chacune de ces données, je donnerai quelques exemples, qui montrent l'importance déjà considérable des résultats obtenus en moins de quatre années d'application, et qui permettent les plus grands espoirs dans la fécondité de cette technique nouvelle.

La nature des liaisons.

Vibrations isolées et vibrations locales. — Voyons d'abord le tableau des fréquences de vibration des *liaisons isolées* entre atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, *c'est-à-dire entre atomes de poids très voisins* ; je dis « isolées », car nous avons vu plus haut qu'en général la molécule tout entière vibre dans un mouvement d'ensemble ; pour avoir, par exemple, la fréquence correspondant à la liaison C-O, il nous faudra prendre la molécule la plus simple possible : l'alcool méthylique $H^3C.OH$, où l'on aura, d'une part les vibrations des H, d'autre part la vibration des deux atomes lourds C et O ; pour les liaisons multiples, pareille précaution n'est pas nécessaire, nous avons vu en effet qu'elles vibraient *localement* : nous pouvons donc les traiter comme des liaisons isolées, sous réserve de choisir des molécules ne contenant qu'une de ces liaisons multiples.

Voici le tableau :

TABLEAU VI.

Tableau des forces de liaison des atomes C, N, O

Liaison	n	$f.10^{-5}$	$a.10^{8}$	$F_m\ 10^{4}$
1° Simples liaisons				
$H^3C—OH^3$	990 (a)	3,45	0,106	1,83
$H^3C—COH$	1034 (a)	4,30	0,097	2,09
$H^3O—NH^2$	1035 (a)	4,06	0,100	2,03
$H^2N—OH$	1003 (b)	4,40	0,095	2,08
2° Liaisons doubles				
$H^2C=CH^2$	1023 (a)	9,27	0,083	3,84
HO, R >C=O	1660 (c)	11,08	0,077	4,25
R, R' >C=O	1725 (c)	11,97	0,075	4,50
O=O	1552 (a)	11,30	0,073	4,15
H^3C, H >C=NOH	1652 (b)	10,34	0,079	4,10
$H^3CON=O$	1640 (a)	11,77	0,074	4,36

3. Liaisons triples

HC≡CH	1960 (a)	13,52	0,076	5,10
RC≡CH	2120 (c)	15,82	0,073	5,74
RC≡CR′	2250 (c)	17,81	0,070	6,27
RC≡N	2250 (c)	19,18	0,068	6,51
N≡N	2320 (a)	22,26	0,064	7,14
(O≡O)	2155 (a)	18,67	0,067	6,29

(a) D'après Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, p. 154.
(b) Mesures personnelles inédites.
(c) Moyennes.

La première colonne indique la molécule qui a servi à la détermination.

La deuxième colonne indique la fréquence trouvée, en nombre d'ondes par cm, les trois colonnes suivantes vont nous conduire à des conclusions très intéressantes ; rappelons la formule de vibration de 2 masses m_1 et m_2 sous l'influence d'une force élastique F proportionnelle à l'élongation x : $F = f.x$; on avait :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ (m_1 et m_2 masses réelles des atomes)

on en déduit : $f = \mathrm{CM}n^2$, formule qui donne le coefficient f (force de rappel en dynes pour une élongation toute théorique de 1 cm) en fonction de la masse réduite M en grammes et de la fréquence n en nombre d'ondes par cm.; M est donné par la formule :

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

dans laquelle on prend pour M_1 et M_2 les masses atomiques usuelles, 12, 14, 16 ; le calcul de la constante C résulte du changement d'unités ; on trouve facilement :

$$C = \frac{4\pi^2 c^2}{N} = 5,863.10^{-2}$$

(c est la vitesse de la lumière en cm/sec, N est le nombre d'Avogadro).

Le calcul de l'élongation maximum a est une application de la théorie des quanta de Planck ; l'énergie de vibration est liée à la fréquence par l'équation :

$$W = h\nu$$

Mais d'autre part, par application des formules de la mécanique classique, elle est égale à la force vive au moment du passage par la position d'équilibre, soit :

$$W = \frac{1}{2}\mu V_m^2$$

formule dons laquelle la vitesse de passage à l'équilibre W_m représentée par V_m est égale à $2\pi\nu a$; en égalant les deux valeurs de W, on trouve :

$$a = C'\sqrt{\frac{1}{Mn}}$$

avec pour la constante C′ la valeur :

$$C' = \sqrt{\frac{hN}{2\pi^2 c}}$$

(mêmes notations que plus haut, et en plus, pour la constante de Planck : $h = 6{,}55.10^{-27}$) ; les valeurs de a font l'objet de la 4e colonne ; la force de rappel varie de 0 à $a.f$; nous appellerons « force moyenne de liaison » et nous désignerons par F_m la valeur moyenne de cette force de rappel, soit :

$$F_m = \frac{a.f}{2}$$

les valeurs de F_m figurent dans la cinquième colonne.

L'idée première de ce tableau revient à M. Kohlrausch; je lui ai emprunté également le mode de calcul et les valeurs des constantes C et C′ ; j'ai seulement apporté quelques modifications dans les fréquences servant de base au calcul, auxquelles j'ai ajouté les valeurs des liaisons N-O et C=N, tout récemment déterminées dans mon laboratoire; en outre, les nombres correspondant aux liaisons simples C-C, C-O, etc. ont été recalculés en ne faisant pas intervenir les masses des atomes d'hydrogène dans les valeurs M_1 et M_2 des masses vibrantes.

On voit immédiatement que des domaines bien déterminés correspondent à ce que, nous organiciens, nous appelons des simples, des doubles ou des triples liaisons, *à condition bien entendu de ne considérer que les trois éléments C, O, N;* les simples liaisons vibrent vers 1000, les doubles vers 1700, les triples vers 2100, et l'énergie mise en jeu dans la vibration est d'autant plus grande que la liaison est plus complexe ; de plus, les forces moyennes de liaison F_m sont manifestement de même ordre de grandeur pour chaque nature de liaison, soit environ 2 pour les simples, 4 pour les doubles, et 6 pour les triples ; on ne peut manquer d'être frappé d'une pareille coïncidence qui confirme l'intuition des chimistes qui ont proposé pour la première fois de mettre dans nos formules de constitution 1, 2 ou 3 traits.

J'ai insisté à deux reprises sur la nécessité de limiter pour le moment ces comparaisons aux trois éléments carbone, oxygène et azote, de poids atomiques voisins : en effet, les forces F_m dépendent en outre des poids atomiques, elles sont notamment plus grandes pour les atomes légers (pour l'hydrogène la liaison H-H donne $n = 4155$ et $F_m = 4{,}55$) et plus petites pour les atomes lourds (avec Cl-Cl, on a $n = 556$, d'où $F_m = 1{,}32$) et les comparaisons se compliquent ; mais les conclusions ci-dessus sont encore valables dans une large mesure, et Kohlrausch a pu montrer sur quelques

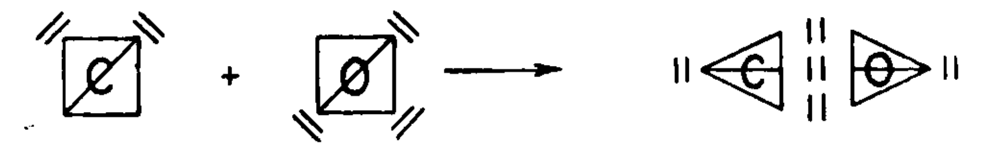
cas simples que *la force totale des liaisons d'une molécule est une propriété additive par rapport aux forces de valence des atomes de la molécule*; on trouvera dans le livre de Kohlrausch, der Smekal-Raman Effekt, pages 162 et suivantes, le développement de cette remarquable proposition, qu'il serait trop long d'exposer ici.

Nous allons voir maintenant sur quelques exemples les applications que l'on peut déduire de cette théorie des forces de liaisons.

Oxyde de carbone. — Dans les molécules organiques telles que les acides, les aldéhydes, les cétones, le radical carbonyie se signale par une fréquence voisine de 1700, qui le rapproche nettement de l'éthylène, de l'oxygène, etc.; en revanche l'oxyde de carbone libre, étudié par Rasetti (9), possède une fréquence tout à fait différente, 2155 cm^{-1}, voisine de celles de l'azote et des acétyléniques, dans lesquels on admet l'existence d'une triple liaison; que faut-il en conclure? Langmuir, frappé de l'analogie des propriétés physiques de l'oxyde de carbone et de l'azote, a donné de cet ensemble de faits une explication (10) : dans la molécule CO, un des 6 électrons de l'atome d'oxygène étant cédé par celui-ci à l'atome de carbone, les deux atomes prendraient la configuration des atomes d'azote, ce que l'on peut représenter par les schémas :



Dans sa conférence « Sur la théorie électronique de la valence », M. Dupont (11) a conclu également à l'existence de trois doublets d'électrons, c'est-à-dire de trois covalences, entre les deux atomes de l'oxyde de carbone, formé par addition d'un atome de carbone « actif » à un atome d'oxygène ordinaire, suivant le schéma :



L'effet Raman vient donc confirmer entièrement les résultats fournis par les diverses formes successives de la théorie électronique des valences chimiques dans le cas de l'oxyde de carbone; on pourra par ailleurs trouver, dans un récent mémoire de Lindeman et Wiegrebe (12) un tableau très complet des propriétés physiques de l'azote et de l'oxyde de carbone, qui montre une analogie tout à fait remarquable entre ces deux gaz; qualifiés par Langmuir d' « isostères » :

Nickel-carbonyle. — La triple liaison de l'oxyde de carbone se conserve dans le nickel-carbonyle, étudié par Dadieu et Schneider (13), avec deux raies, l'une 2039 forte, l'autre 2125 faible; en

(9) Rasetti, *Nature*, 1929, t. **123**, p. 205.
(10) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 863 et 1543.
(11) G. Dupont, Voir *Bulletin*, 1927, t. **41**, p. 1124.
(12) Lindemann et Wiegrebe, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 1650.
(13) Dadieu et Schneider.

outre, les valences de coordination sont signalées par 4 raies de fréquences 80, 379, 456, 595, correspondant aux 4 vibrations possibles du tétraèdre centré XY^4 dans lequel X = Ni et Y = CO (Cf. Kohlrausch, *Smekal-Raman-Effekt*, p. 212).

Carbylamines et acide cyanhydrique. — Les cyanures métalliques, le cyanogène et les nitriles présentent des fréquences comprises entre 2080 et 2344 cm^{-1}, comme on pouvait s'y attendre d'après la formule classique de ces corps :

$$N{\equiv}C.R$$

ces valeurs figurent sur le tableau VII.

TABLEAU VII.

Fréquences de quelques composés cyanés

Nitriles	
$N{\equiv}C.CH^3$	2250
$N{\equiv}C.C^2H^5$	2246
$N{\equiv}C.C^3H^7$	2245
$N{\equiv}C.C^4H^9$ iso	2245
$N{\equiv}C.C^6H^5$	2227
$N{\equiv}C.CH^2.C^6H^5$	2252
Cyanures	
$N{\equiv}C.K$	2080
$N{\equiv}C.Na$	2085
$(N{\equiv}C)^2Hg$	2197
$(N{\equiv}C)^6FeK^4$	2161
Carbylamines	
$C{\equiv}N.CH^3$	2161
$C{\equiv}N.C^2H^5$	2146
Acide cyanhydrique	
$C{\equiv}N.H$	$2062^{0,5}$
$N{\equiv}C.H$	2094^{12}

Cyanate		
$N{\equiv}C.O.K$	2183	
Isocyanates		
$O{=}C{=}N.CH^3$	pas de raies entre	
$O{=}C{=}N.C^6H^5$	1450 et 2800	
Thiocyanates		
$N{\equiv}C.S.K$	2061	
$N{\equiv}C.S.Na$	2076	
$(N{\equiv}C.S)^2Ba$	2053	
$N{\equiv}C.S.CH^3$	2145	
$N{\equiv}C.S.C^2H^5$	2152	
Thioisocyanates		
$S.C{\equiv}N.C^2H^5$	2107	2183
$S.C{\equiv}N.C^4H^9$	2100	2170
$S.C{\equiv}N.C^6H^5$	2186	
$S.C{\equiv}N.C^6H^4.CH^3$	2103	2172
Cyanogène		
$(C{\equiv}N)^2$	2344	

que je vais projeter maintenant; (chiffres extraits du livre de Kohlrausch, déjà cité); or, la troisième colonne du tableau nous montre que les carbylamines (ou isonitriles) présentent également une fréquence : 2146 ou 2161, du domaine des triples liaisons; Dadieu (14) explique ce fait de la même manière que pour l'oxyde de carbone, par l'échange de l'électron, entre l'azote et le carbone, ce qui permet d'imaginer une triple covalence entre carbone trivalent et un azote quadrivalent :

$$R.N \geqq C$$

D'ailleurs, M. Dupont, dans sa Conférence de 1927 déjà citée, avait déjà proposé d'écrire les carbylamines, comme l'oxyde de carbone, avec une triple liaison, assurée par trois doublets, dont un fourni par un atome de carbone « actif », et les deux autres par l'atome d'azote, ce qui donne le schéma suivant pour l'édification de la molécule : (| représente un électron).

(14) DADIEU, *Monatshefte*, 1931, t. 57, p. 437.

R I + N + C →

R II N II C II

dans ces conditions, les deux formes prévues pour l'acide cyanbydrique, et habituellement notées C=N-H et N≡C-H deviennent presque semblables :

$$C \overset{\prime}{\equiv} N.H \qquad\qquad N \equiv C.H$$

et doivent présenter des fréquences voisines : en fait, on trouve une raie forte à 2094, attribuée à l'acide cyanhydrique vrai N=C-H, et une raie faible à 2062, attribuée à l'acide iso-cyanhydrique (Dadieu, *loc. cit.*).

Cyanates et isocyanates. — (Suite du tableau VII). Le cyanate de potassium se comporte normalement : une raie 2183 correspond à la triple liaison; les isocyanates étudiés n'ont donné aucune raie éthylénique — en dehors de celles des noyaux des isocyanates de phényle et de naphtyle — nous verrons tout à l'heure avec l'aliène que ceci peut être expliqué par le couplage des deux doubles liaisons;

Thiocyanates et thio-isocyanates. — Les uns et les autres possèdent une fréquence voisine de 2100 (voir tableau VII) et nous devons y admettre l'existence d'une triple liaison ; Dadieu (*loc. cit.*) conclut comme dans les autres cas à un échange d'un électron, cédé par le soufre — qui deviendrait ainsi univalent — à l'azote, devenu quadrivalent, suivant le schéma :

R.N⫻C
   ⋱ |
    ≟S

Je vais étudier maintenant quelques exemples plus compliqués, dans lesquels les liaisons ne sont plus indépendantes les unes des autres.

Vibrations couplées. — Dans le cas général, les différentes liaisons d'une molécule ne vibrent pas indépendamment les unes des autres ; il y a couplage, et l'on obtient des fréquences très différentes de celles des liaisons isolées ; calculer ces fréquences en fonction des masses atomiques, des forces de liaison et des angles des valences est en général absolument impossible : c'est l'équivalent des *n* corps en astronomie; quelques cas particuliers ont pu cependant être soumis au calcul, en admettant à priori pour la molécule la forme la plas symétrique possible, ce qui réduit con-

sidérablement le nombre des variables : on suppose par exemple que la molécule X^3 a la forme d'un triangle équllatéral, la molécule ou le radical XY^2, celles d'un triangle isocèle avec côtés XY égaux, à moins que le triangle s'aplatissant indéfiniment, les trois masses soient en ligne droite, avec X au milieu des deux atomes Y ; pour XY^3, on peut avoir un triangle équilatéral centré avec X au milieu, etc.; des hypothèses supplémentaires sur la nature et l'orientation des forces mises en jeu par une déformation infinitésimale de la figure permettent alors aux mathématiciens d'établir un certain nombre de systèmes de relations possibles entre les fréquences et les forces de liaison; on trouvera dans le livre de Kohlrausch toute une série de problèmes ainsi résolus théoriquement par Bjerrum, Denoison, Yates, Radakovic, etc. Il n'y a plus pour le chimiste qu'à confronter les résultats de ses expériences avec les formules données par les mathématiciens, ce qui peut se faire de deux manières :

1re Solution. — On suppose d'abord que les forces de liaison sont les mêmes que dans des liaisons analogues, mais isolées, on se donne une configuration vraisemblable pour la molécule, et on calcule les fréquences, en fonction des forces, des masses atomiques et des autres variables arbitraires, au moyen des formules ; on a en général le choix entre plusieurs groupes de formules, comme entre plusieurs configurations, on tâtonne pour trouver la meilleure solution :

Je vais donner deux exemples de cette méthode de résolution :

Allène. — Dans l'aliène, nous avons un atome de carbone lié à deux groupes CH^2 situés de part et d'autre, avec chacun desquels il échange deux valences :

$$H^2C = C = CH^2$$

or, le spectre de l'allène, que j'ai étudié avec M. Piaux (3) ne contient aucune raie dans la région 1600-1700 caractéristique des liaisons éthyléniques; ce fait, qui nous avait d'abord fait douter de l'exactitude de la formule attribuée à l'aliène, s'explique par le couplage des deux liaisons identiques ; en fait, si l'on admet une formule symétrique linéaire, on trouve trois fréquences de vibration possibles, dont une seule — déplacement symétrique des deux atomes de carbone extrêmes de part et d'autre de l'atome central immobile — inactive pour l'absorption, doit être au contraire particulièrement forte dans l'effet Raman; en admettant que la force de liaison soit la même que dans l'éthylènc, on trouve pour cette fréquence (Kohlrausch, *Smekal-Raman-Effekt*, p. 176-177) la valeur :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

alors que la fréquence de l'éthylène lui-même est donnée par :

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m}\right)} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f}{m}}$$

(m, masse de l'atome de carbone; f, coefficient de proportionalité de la force à l'élongation; on en déduit :

$$\nu = \frac{\nu'}{\sqrt{2}}$$

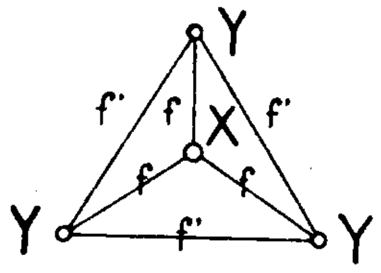
ou, en nombre d'ondes par cm. :

$$n = \frac{n'}{\sqrt{2}}$$

mais n' varie un peu d'un éthylénique à l'autre; si nous choisissons le carbure en C^3 comme l'aliène, c'est-à-dire le propène, $n' = 1647$, nous trouvons $n = 1150$: or, l'expérience nous a fourni la valeur 1074; la concordance n'est pas absolue; mais on constate que dans les homologues linéaires $R.CH{=}C{=}CH^2$, le groupe $CH{=}C{=}CH^2$ continue à vibrer localement : on trouve une ou deux raies fortes de fréquences voisines de 1100, dont l'une remarquablement fixe à 1131.

Ion carbonique. — Tout le monde admet actuellement que l'ion CO^3 est plan, les trois atomes d'oxygène formant un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone; M. Urbain a proposé d'admettre une symétrie octaédrique, pour expliquer l'indice de coordination 6 du carbone, ce qui est compatible avec la théorie électronique de la valence : C^{--} possède 6 électrons: en faisant coïncider une des arêtes du cube formé par l'octet de chaque oxygène avec une arête de l'octaèdre, et prenant successivement trois arêtes non concourantes, on trouve à la fois la symétrie octaédrique pour la carcasse électronique, et le triangle équilatéral centré pour les noyaux; au point de vue des liaisons, chaque atome d'oxygène a 4 électrons communs avec le carbone : ce sont trois doubles liaisons comme celle du carbonyle C=O.

Nous adopterons cette dernière conclusion, et nous représenterons l'ion CO^3 suivant le schéma donné par Kohlrausch à la page 198 de son livre : (X, carbone-Y, oxygène) :



les formules données par Radakovic pour une molécule ainsi constituée prévoient trois fréquences; l'une de ces fréquences correspond à un déplacement radial symétrique des trois atomes Y autour de l'atome X fixe, elle est inactive pour l'infra-rouge, donc elle doit être particulièrement forte dans le spectre Raman; elle est donnée, en employant les mêmes notations que plus haut, par la formule :

$$\nu_1^2 = \frac{1}{4\pi^2}\left[3\frac{f'}{m_1} + \frac{f}{m_1}\right]$$

dans laquelle m_1 est la masse de chacun des atomes Y (oxygène); il me paraît logique de supposer que les forces f' sont négligeables, les forces de covalence de l'oxygène étant saturées par la double liaison; nous trouvons alors pour CO^3 la fréquence :

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m_1}}$$

f étant donnée par la formule :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{f\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}$$ (m_2, masse de l'atome X (carbone)

où ν représente la fréquence caractéristique du C=O, soit 1660 si nous choisissons le carbonyle des acides; il en résulte :

$$\frac{\nu_1}{\nu} = \sqrt{\frac{3}{7}}$$

et linalement : $\nu_1 = 1087$

or, les valeurs trouvées pour les carbonates métalliques sont :

(Kohlrausch, *loc. cit.*, page 343) :

CO^3Ca cristallisé		(calcite)	: 1088 (T. F.)
—	—	(aragonite)	: 1087 (f)
CO^3Mg	—	(giobertite)	: 1098 (F)
CO^3Pb	—	(cérusite)	: 1052 (aF)
CO^3Na^2 sol. normale			: 1065
CO^3K^2	—		: 1067
CO^3KH sol. à 26 0/0			: 1035

et, sauf pour les carbonates de calcium et de plomb, cette fréquence est seule indiquée par les auteurs ; l'accord est ici des plus satisfaisants, malgré le caractère un peu rudimentaire des hypothèses et du calcul.

Molécule de gaz carbonique. — Il n'en est pas toujours de même, ainsi la molécule CO^2 donne les fréquences :

1265(1), 1285(10), 1388(15), 1408(1)

à l'état gazeux (Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 352); or, si l'on admet la formule linéaire O=C=O, le calcul théorique conduit, comme pour l'ion CO^3, à la fréquence 1087, et d'autre part, l'hypothèse d'une molécule non linéaire est en contradiction avec les résultats de l'absorption dans l'infra-rouge, ainsi qu'avec la valeur très faible du moment permanent; l'hypothèse d'Eucken et de Fermi sur la formation des fréquences 1285 et 1388 par combinaison des fréquences 673 réellement observée dans l'absorption infra-rouge, et 1224 purement théorique, puisque inactive et par suite inobservable, paraît assez arbitraire pour que nous considérions le problème comme actuellement non résolu.

2e solution. — On peut encore prendre le problème par l'envers, en quelque sorte, et chercher à calculer les forces de liaison et les angles à partir des fréquences déterminées par l'expérience: la

difficulté [la plus grande consiste à choisir les fréquences convenables, surtout si, comme Kohlraush et ses collaborateurs, on cherche à étendre le calcul à certains groupements tels que $-NO^2$, $-NH^2$, $-CH^2-$, pour lesquels il est raisonnable d'admettre qu'il existe des vibrations propres ; je vais donner un exemple tiré du livre de Kohlrausch (p. 189).

Radical NO^2. — Deux méthodes de calcul sont possibles : dans l'une — dite des « forces centrales » — ou imagine une force de liaison auxiliaire f' entre les deux atomes d'oxygène, variant avec l'élongation suivant la droite qui les joint, dans l'autre — dite des « forces de valences » —, on introduit comme variable auxiliaire une force de rappel proportionnelle aux petites variations $d\alpha$ de l'angle α des valences qui relient chaque atome d'oxygène à l'atome d'azote; en prenant comme fréquences propres du radical les valeurs $n_1 = 1560$, $n_2 = 1380$ et $n_3 = 480$, on obtient : par le premier système : $f = 9{,}48.10^{-5}$ et $\alpha = 103°$, par le second : $f = 9{,}16.10^{-5}$ et $\alpha = 108°$; les deux valeurs de l'angle sont vraisemblables, et la force trouvée est du domaine des doubles liaisons, encore que les nitrites organiques aient donné (voir le tableau des forces de liaison) une force notablement plus élevée, soit 11,77, mais il est raisonnable d'admettre que la coexistence de deux doubles liaisons sur le même atome d'azote diminue la force de chacune d'elles ; nous sommes donc amenés à représenter le radical NO^2 ainsi : $-N\langle{}^{O}_{O}$.

Position des fonctions dans l'architecture moléculaire et influence des substitutions.

Déterminer la nature des liaisons d'une molécule au moyen de l'effet Raman est évidemment très intéressant, mais d'autres méthodes physico-chimiques nous avaient déjà donné sur ce sujet d'amples renseignements ; nous allons voir que la nouvelle technique nous permet d'aller plus loin : en effet, la raie caractéristique d'une fonction donnée n'est pas absolument fixe, elle varie avec la position de la fonction dans l'ensemble de la molécule, et elle dépend, en outre, de la nature des substitutions voisines ; l'étude de ces variations est à peine ébauchée, et je ne connais guère jusqu'à présent de recherches systématiques sur ce sujet *, en dehors de celles que je poursuis depuis deux ans sur la liaison éthylénique; quelle en est la raison? c'est qu'il s'agit de *petites variations*, qui ne peuvent être observées avec certitude qu'avec certaines précautions : emploi d'un appareil précis, possédant une dispersion aussi grande que possible, lecture soignée des clichés à la machine à diviser, etc.; il est impossible de se servir des résultats publiés dans les périodiques si l'on ignore la dispersion des instruments et le mode de lecture des clichés.

Je vais donc vous exposer maintenant les résultats auxquels je suis arrivé dans l'étude de la double liaison, et j'espère vous montrer ainsi l'importance des services que la chimie organique peut attendre de l'Effet Raman.

* Cf. Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 156, sur la liaison C=O.

Dérivés éthyléniques. — Comme je l'ai déjà dit, les composés qui contiennent le groupement éthylénique C=C présentent dans leur spectre Raman une raie dont la fréquence est voisine de 1600 cm^{-1}; la place exacte de cette raie varie un peu d'un composé à l'autre; quand il y a plusieurs doubles liaisons, il y a, en général, plusieurs raies vers 1600, sauf dans un seul cas, celui des composés alléniques; je vous ai expliqué il y a un instant cette anomalie; nous allons étudier maintenant de quoi dépend cette fréquence voisine de 1600; trois facteurs ont pu être mis en évidence :

1° Un facteur structural : la fréquence caractéristique (région 1600-1700) dépend de la *place de la liaison* dans la chaîne et de la *structure de la chaîne dans son voisinage immédiat*; elle ne dépend pas, en général, du reste de la molécule; autrement dit, *à une place identique et à une structure identique correspond une fréquence identique*; ainsi, les hydrocarbures aliphatiques de la forme $CH^2=CH.CH^2.R$ (forme allylique) (15) possèdent tous la fréquence 1642, avec une précision très grande; les hydrocarbures $CH^3.CH=CH.R$ avec $R>CH^3$ existent sous deux formes stéréoisomères, l'une a pour fréquence 1658, l'autre 1674, à 1 cm^{-1} près (7); l'existence d'autres liaisons multiples, de cycles, ne change rien si l'éloignement est suffisant, ainsi :

l'allylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH=CH^2$, et
l'allylphénylacétylène $C^6H^5.C\equiv C.CH^2.CH=CH^2$

possèdent encore tous deux la fréquence 1642; il en est encore de même si la double liaison étudiée est rattachée à un cycle en C^6 ou fait partie de ce cycle; ainsi, le cyclohexène a donné 1654, valeur très voisine de celle des éthyléniques-2 *cis*. Le limonène, le sylvestrène, qui contiennent le groupement :

$$C.C{<}^{CH^3}_{CH^2}$$

(forme α de la terminologie terpénique) donnent une raie à 1647, tout comme le méthyl-2-octène-1 étudié par Mlle Gredy (16); le limonène et le carvomenthène, qui possèdent le groupement :

$$^{CH^3}_{R}{>}C=C{<}^{H}_{R'}$$

donnent une fréquence 1679-1681 très voisine de celle du triméthyléthylène ($R=R'=CH^3$) qui est 1678; l'un des carbures cités, le limonène donne ainsi les deux fréquences que l'on pouvait prévoir d'après sa structure pour les doubles liaisons; de même, une fonction éloignée ne modifie pas la fréquence, et le citronnellol (forme β) a donné à Mlle Gredy (*loc. cit.*) la fréquence 1677 du méthyl-2-octène-2, qui possède le même groupement : $R.CH=C(CH^3)^2$ (forme β) que lui;

2° Un facteur fonctionnel : *la fréquence dépend des fonctions et substitutions voisines*; j'ai étudié en détail le cas des dérivés mono-

(15) Bourguel, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 934.
(16) Mlle Gredy, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 313.

substitués de l'éthylène, de formnle $CH^2=CHR$; voici le tableau des résultats obtenus (17) :

TABLEAU VIII.

Fréquences caractéristiques du groupement $CH^2=CH-$

$CH^2=CH.CH^3$	1295	1414	1647	3007	3086
$CH^2=CH.CHOH.CH^3$	1287	1410 / 1423	1646	3013	3089
$CH^2=CH.CH^2OH$	1290	1407 / 1424	1646	3014	3089
$CH^2=CH.C^2H^5$	1294	1416	1642	3003	3083
$CH^2=CH.C^3H^7$ (n)	1296	1416	1642	3001	3079
$CH^2=CH.C^4H^9$ (n)	1295	1416	1642	3002	3076
$CH^2=CH.C^5C^{11}$ (n)	1299	1416	1642	3000	3081
$CH^2=CH.C^6H^{13}$ (n)	1296	1416	1642	3001	3081
$CH^2=CH.C^7H^{15}$ (n)	1300	1416	1642	3003	3081
$CH^2=CH.CH^2.C\equiv C.C^2H^5$		1416	1642		
$CH^2=CH.CH^2.C^6H^5$	1296	1413	1642	3000	3067
$CH^2=CH.CH^2Cl$	1291	1411	1640	3022	3090
$CH^2=CH.CO^2H$	1281 / 1295	1307	1638		3111
$CH^2=CH.CH^2Br$	1295	1409	1635	3011 / 3022	3089
$CH^2=CH.C^6H^5$	1303	1413	1631	3011	3064
$CH^2=CH.H$ liqu	1340		1020	3000	3080
$CH^2=CH.CHO$	1277	1363	1618	—	—
$CH^2=CH.Cl$	1271	1355	1608	3036	3134
$CH^2=CH.Br$	1251	1309	1598	3013	3070 / 3103

Si l'on étudie les variations de la fréquence voisine de 1600, on constate immédiatement que, par rapport aux radicaux C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, etc..., le radical méthyle et la fonction alcool augmentent la fréquence, donc la force de liaison, au contraire, les radicaux considérés habituellement comme négatifs, CO^2H, C^6H^5, CHO, Cl, Br, diminuent la fréquence, donc la force de liaison : l'influence de ces substitutions se fait encore sentir quand elles sont portées par l'atome de carbone voisin de la double liaison ($R=CH^2Cl$, CH^2Br, CH^2-C^6H^5) ; on a donc là un *nouveau procédé de classement des radicaux* les uns par rapport aux autres, à la condition bien entendu de pouvoir retrouver la même propriété dans d'autres cas : j'ai déjà fait un certain nombre de déterminations sur des éthylènes di et trisubstitués, et je retrouve la même influence des radicaux C^6H^5, CHO, Cl, Br, par exemple ; quand il y a plusieurs substitutions, elles agissent — au moins qualitativement — comme si chacune était seule, mais l'effet n'en est pas additif, et la répétition d'une même substitution en affaiblit l'importance ; de plus, il semble que les molécules symétriques aient une fréquence plus faible que les molécules dissymétriques, ce qui complique un peu le problème ; on a, par exemple, pour les dérivés chlorés de l'éthylène :

éthylène : 1620	tri-chlor éthylène : 1586
mono-chlor éthylène : 1608	tétra-chlor éthylène : 1570
cis di-chlor éthylène : 1587	

(chiffres extraits de Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 322-325).

(17) BOURGUEL, *C. R.*, 1931, t. 194, p. 1736.

D'autre part, quand on passe de l'éthylène au propène, la fréquence augmente de 27 unités (1620-1647), tandis que le passage du butène-1 au méthyl-2-butène-1 ne provoque plus qu'une variation de 10 unités (1642-1652) et que celui du tri-méthyl-éthylène au tétra-méthyl-éthylène correspond à une légère diminution de 4 unités (1678-1674, chiffres déterminés par M. Piaux dans mon Laboratoire) ;

3° Enfin, la fréquence 1600 des éthyléniques est encore modifiée par l'*influence des conjugaisons*; j'aurais pu faire entrer celle-ci dans le cadre précédent, mais je préfère la mettre à part à cause de son importance, et aussi des rapprochements que l'on peut faire avec d'autres phénomènes, qui caractérisent également les liaisons conjuguées : exaltation de la réfraction moléculaire, spectres d'absorption, oxydabilité, aptitude à la polymérisation, etc.

J'ai observé deux influences très nettes (18) ; d'abord, sur l'*intensité*, qui est considérablement renforcée, comme je l'ai signalé depuis longtemps (19) ; on a une ou deux raies très fortes, et le phénomène se maintient si l'une des liaisons conjuguées est une liaison C=O ou une liaison éthylénique, ou si c'est une des liaisons de Kékulé d'un noyau benzénique ; voici quelques exemples : érythrène, isoprène, styrolène, propénylbenzène, phénylacétylène, phényl-1-propine-1 ; on peut voir l'importance du renforcement sur le cliché C que je vous fais projeter à nouveau (comparaison allyl et propényl-benzènes à temps de pose égal) ; les deux fréquences conjuguées sont toutes les deux renforcées ; ensuite, la *position* des raies est modifiée, par *abaissement de fréquence* : les deux fréquences peuvent être confondues : érythrène, 1634 au lieu de 1642, diméthyl-2.3-butadiène-1.3, 1625 au lieu de 1650, isoprène, 1640 au lieu de 1642 et 1652 ; la valeur de l'abaissement est variable, il n'est pas encore possible de donner de règles ; les deux raies peuvent aussi être distinctes, et alors les deux fréquences sont abaissées, même si elles ne sont pas de même nature : C=C et C=O ; on a, par exemple, pour l'acroléine et les aldéhydes crotonique et cinnamique (*trans* tous les deux) :

$CH^2{=}CH.CHO$	1618 et 1992	au lieu de	1642 et 1725
$CH^3.CH{=}CH.CHO$	1642 et 1690	—	1673 et 1725
$C^6H^5.CH{=}CH.CHO$	1629 et 1676	—	1664 et 1725

les chiffres de droite étant ceux que l'on obtient d'une part en remplaçant CHO par un radical R tel que C^2H^5, d'autre part en considérant les aldéhydes saturés de la série grasse.

J'ai vérifié cette règle sur d'autres corps, elle s'applique quand l'une des doubles liaisons appartient au noyau de Kékulé du benzène, j'en dirai un mot tout à l'heure.

Applications. — Ces variations de la fréquence éthylénique n'ont pas qu'un intérêt théorique, elles permettent encore de *prévoir* où sera la raie (ou les raies) d'un composé déterminé, et par là même

(18) Bourguel, *C. R.*, 1932, t. **195**, p. 34.
(19) Lespieau et Bourguel, *Bulletin*, 1930, t. **47**, p. 1365.

de vérifier sa structure : on peut identifier un corps, *même quand on n'en a jamais fait le spectre* ; voici quelques exemples :

a) Quand on saura faire l'aldéhyde vinylacétique (butène-3-al-1) isomère de l'aldéhyde crotonique, on devra trouver dans son spectre deux raies de fréquences un peu inférieures à 1642 et 1725, l'effet réciproque des deux doubles liaisons se faisant un peu sentir à travers le CH^2 : $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C{\lessgtr}^{H}_{O}$;

b) La *transposition allylique* :

$$CH^3.CHOH.CH{=}CH + Br^3P \rightarrow CH^3.CH{=}CH.CH^2Br$$

si elle n'avait pas été vue par Bouis et Prévost, aurait été mise immédiatement en évidence par l'étude du spectre Raman du carbure obtenu ; ayant préparé avec M. Piaux (3) le bromure de crotyle ($R{=}CH^3$) par action du bromure de phosphore sur le méthyl-vinyl-carbinol, nous avons eu les résultats suivants : le bromure secondaire, de forme allylique :

$$CH^3.CHBr.CH{=}CH^2$$

devrait donner environ 1635 (abaissement de 7 par rapport aux carbures $CH^2{-}CH{=}CH^2{-}R$, qui donnent 1642), or on trouve bien une raie faible vers 1638, mais on a deux raies fortes à 1651 et 1665, qui correspondent très bien aux deux formes isomères du bromure primaire (formule plus haut), par abaissement de 7 et 8 dû au brome proche de la double liaison, par rapport aux fréquences 1658 et 1673 des formes *cis* et *trans* des carbures $CH^3{-}CH{=}CH{-}R$.

c) L'examen des spectres du citronnellol par Mlle Gredy (16) lui a permis d'identifier les deux formes α et β prévues, par comparaison avec des carbures synthétiques contenant les groupements :

$$-C{-}C{\lessgtr}^{CH^3}_{CH^2} \text{ (forme } \alpha\text{) et } -C{=}C(CH^3)^2 \text{ (forme } \beta\text{)}$$

mais le rhodinol lui a donné, à côté d'une raie faible vers 1642, une raie large de fréquence moyenne 1675, qui, après un laborieux fractionnement, se transforme en une raie un peu moins large, de fréquence variable de 1673 à 1677 suivant les fractions ; des carbures de formes :

$$-CH.\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH.CH^3 \quad \text{et} \quad -CH.\underset{|\atop CH^3}{CH}.CH{=}CH^2$$

ayant donné respectivement 1672 et 1642, il semble probable que le rhodinol contient bien un peu de l'isomère β du citronellol, mais que la forme α de celui-ci est remplacée par deux alcools isomères dont le squelette se termine par les deux groupements que je viens de citer.

Nous allons étudier maintenant quelques autres cas de variations de la fréquence caractéristique avec la constitution :

Liaisons C-H. — On a observé également des variations assez régulières de la fréquence des vibrations C-H avec la constitution

des molécules ; il existe un domaine de vibrations pour chaque type de carbone, primaire, secondaire ou tertiaire, comme d'ailleurs pour les atomes d'hydrogène liés à l'azote primaire, secondaire ou tertiaire, etc. ; voici un tableau des valeurs extrêmes trouvées pour les fréquences voisines de 3000.

Tableau IX.

Fréquences Raman des atomes d'hydrogène

1° *Liaisons avec le carbone* (dans les hydrocarbures seulement)

—a) *avec un carbone saturé* (sauf le cas du méthane)

—CH^3 de 2850 à 2940	et vers 1450	—CH.CH^3 vers 3000 et 3060, et vers 1450
—CH^2— de 2920 à 2980		(| CH^3)
CH— de 2980 à 3020		

—b) *avec un carbone éthylénique*	—c) *avec un carbone acétylénique*
=CH^2 vers 3010 et 3080	≡CH vers 3320
—CH— vers 3010	
noyau benzénique : vers 3055	

2° *Liaisons avec l'azote*

NH^3 3213 3315 3380	Valeurs plus élevées pour les amines aromatiques, pour les amides, etc,.
—NH^2 vers 3305 et 3380	
—NH vers 3320	

3° *Liaisons diverses*

ClH (liqu.) 2800	—SH (mercaptans) 2574
BrH (liqu.) 2487	H.H (gaz) 4150
IH (liqu.) 2233	O.H manque dans les alcools, phénols, etc. sauf CH^3OH, bande t. f. vers 3400.

la question n'est d'ailleurs pas encore résolue complètement, je ne suis pas entièrement d'accord avec Kohlrausch, par exemple, sur les fréquences du radical =CH^2 ; le problème mérite d'être repris systématiquement, mais on a en général plusieurs raies vers 3000, beaucoup sont larges, et les spectres sont difficiles à dépouiller ; c'est encore une raison pour reprendre la question avec un spectrographe plus dispersif

Je signale en passant que le groupe CH^2 et le groupe CH^3 présentent en outre une fréquence voisine de 1450 que l'on doit sans aucun doute attribuer à une des fréquences des liaisons carbone-hydrogène ; Kolhrausch, admettant pour le groupe CH^2 (pris au milieu d'une molécule) les fréquences 2854, 2945 et 1440, en a déduit pour la liaison C–H la force $f = 4{,}55.10^{-5}$ et un angle des deux liaisons C-H égal à 113° (d'après les calculs de Bjerrum pour le système des forces de valence) en accord satisfaisant avec l'angle théorique pour deux des axes du tétraèdre (110° environ).

Noyau benzénique. — Le spectre du benzène a été beaucoup étudié, en effet, il est facile à obtenir très pur, et il donne un effet Raman très intense ; voici les fréquences trouvées pour le benzène lui-même (moyenne) :

605^3 849^1 992^{10} 1178^3 1584^3 1605^1 2947^2 3047^1 3060^5 3117^0 3162^0

Wood y ajoute 2460, 2542, 2597, 2928, qui, si elles existent, sont extrêmement faibles.

La plupart de ces fréquences subsistent dans les dérivés de substitution : voici quelques tableaux (Cf. Kohlrausch, *loc. cit.*).

1° Monosubstitués : carbures, ou fonctions séparées du noyau par un CH^2 :

Tableau X.

Fréquence du noyau benzénique. Dérivés monosubstitués, Hydrocarbures

1. C^6H^6	605^{5}	992^{10}		1178^{5}		1605^{1} / 1584^{3}	3047^{1} / 3060^{5}
2. $C^6H^5.CH^3$	622^{8}	1002^{8}	1029^{4}	1154^{1}	1209^{8}	1604^{8}	3054^{3}
3. $C^6H^5.CH^2.CH^3$	620^{6}	1003^{8}	1029^{1}	1157^{3}	1203^{8}	1604^{5}	3052^{8}
4. $C^6H^5.CH{=}CH^2$	623^{m}	999^{F}	1029^{f}	1154^{f}	1205^{aF}	1601^{TF}	3057^{aF}
5. $C^6H^5.C{\equiv}CH$	623^{m}	1000^{F}	1029^{f}	1158^{f}	1195^{aF}	1601^{TF}	3059^{aF}
6. $C^6H^5.CH^2.CH{=}CH^2$	623^{m}	1000^{F}	1029^{f}	1158^{f}	1205^{m}	1599^{TF}	3057^{aF}
7. $C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$	621^{m}	999^{aF}	1031^{f}	1149^{m}	1210^{aF}	1599^{TF}	3055^{aF}
8. $C^6H^5.CH.CH^2$ CH^2	623^{m}	999^{F}	1026^{f}	1150^{f}	1220^{aF}	1604^{aF}	3061^{aF}
9. $C^6H^5.CH^2{-}C{\equiv}CH$	623^{f}	1000^{aF}	1033^{f}	1158^{f}	1200^{m}	1601^{F}	3059^{aF}
10. $C^6H^5.C^6H^5$	611^{1}	994^{8}	1022^{8}	1146^{1}	1191^{4}	1589^{8} / 1609^{8}	3047^{8}
11. $C^6H^5.CH^2.C^6H^5$	623^{4}	1012^{8}	1037^{4}	1145^{8}	1175^{4}	1593^{6}	3054^{4}
12. $C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5$	619^{3}	1002^{10}	1032^{4}	1153^{8}	1200^{4}	1600^{8}	3052^{4}
13. $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$ tr.	620^{8}	1004^{10}	—	—	1188^{15}	1590^{15}	—
14. $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$ cis.	615^{8}	1000^{10}	1027^{2}	1150^{4}	1190^{4}	1596^{10}	3050^{4}
15. $C^6H^5.C{\equiv}C.C^6H^5$	621^{8}	997^{15}	1028^{1}	1140^{15} / 1155^{8}	1174^{8} / 1188^{8}	1590^{20}	—

Dérivés benzylés

16. $C^6H^5.CH^2.Cl$	619^{4}	1000^{8}	1034^{1}	1159^{1}	1211^{1}	1600^{1}	3054^{3}
17. $C^6H^5.CH^2.OH$	610^{0}	1000^{8}	—	—	1196^{1}	1594^{8}	3050^{3}
18. $C^6H^5.CH^2.NH^2$	622^{4}	1001^{8}	1026^{8}	1156^{4}	1201^{4}	1606^{4}	3055^{8}
19. $C^6H^5.CH^2.NO^2$	623^{4}	1005^{8}	1029^{3}	1160^{8}	1197^{3}	1596^{8}	3059^{4}
20. $C^6H^5.CH^2.CN$	620^{8}	1007^{4}	1030^{1}	—	1187^{8}	1597^{8}	3057^{4}

Pour les références voir Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 322 et suiv., sauf pour les composés n° 11 à 15, pris dans Dadieu, Pongratz et Kohlrausch, Monatshefte für chemie, t. 00, p. 221-238; juillet 1932.

2° Monosubstitués, autres composés ;

Tableau XI.

Fréquences du noyau benzénique. Dérivés monosubstitués. Fonctions variées

21. $C^6H^5.CO^2CH^3$	613^{3}	1000^{7}	1023^{1}	1160^{1}	—	1602^{10}	3070^{8}
22. $C^6H^5.CHO$	615^{3}	1001^{8}	1023^{1}	1164^{3}	1203^{6}	1597^{10}	3063^{5}
23. $C^6H^5.NH^2$	617^{3}	996^{10}	1029^{5}	1147^{8}	—	1601^{10}	3046^{4}
24. $C^6H^5.CO.CH^3$	613^{3}	999^{5}	1025^{3}	1155^{1}	—	1597^{8}	3003^{4}
25. $C^6H^5.CO.Cl$	615^{3}	1003^{8}	1028^{8}	1168^{3}	1206^{3}	1592^{6}	3067^{4}
26. $C^6H^5.NH.C^6H^5$	620^{8}	1000^{12}	1030^{5}	—	1181^{4}	1603^{12}	3061^{3}
27. $C^6H^5.OH$	614^{3}	1002^{5}	1024^{3}	1170^{3}	—	1598^{3}	3059^{5}
28. $C^6H^5.NO^2$	604^{1}	1000^{8}	—	—	—	1587^{4}	3052^{1}
29. $C^6H^5.Cl$	615^{6}	1001^{10}	1021^{8}	1156^{4}	—	1581^{6}	3066^{10}
30. $C^6H^5.Br$	608^{1}	1000^{4}	1022^{2}	1159^{1}	—	1576^{8}	3060^{5}
31. $C^6H^5.I$	610^{3}	998^{7}	1012^{4}	1158^{2}	—	1568^{5}	3054^{8}
32. $C^6H^5.CN$	619^{1}	998^{5}	—	1175^{8}	1190^{3}	1595^{4}	3063^{4}

3° Disubstitués, ortho, méta, para.

TABLEAU XII.

Fréquences Raman du noyau benzénique

Dérivés disubstitués

R =	R' =	Raies du benzène.. 605 (3)	992 (10)		1189 (3)		1584 (3) 1605 (1)	3047 (1) 3060 (5)
1° Position ortho								
CH^3	CH^3..........	580 (3)	997 (2)	1023 (1)	1161 (1)	1221 (3)	1599 (3)	3050 (4)
Cl	Cl............	624 (1)	—	1037 (2)	1158 (1)	—	1572 (3)	3070 (5)
CH^3	NO^2..........	?	—	1047 (5)	1155 (2)	1197 (4)	1578 (5) 1615 (1)	3047 (1)
CO^2H	NO^2..........	593 (0)	—	1032 (4)	1143 (2)	—	1602 (2) 1575 (3)	3046 (4) —
CH^3	NH^2..........	588 (2)	981 (1)	1010 (4)	1154 (2)	1201 (2)	1600 (3)	?
	Moyennes......			1036	1154		1592	3053
2° Position méta								
CH^3	CH^3..........	—	1000 (4)	1030 (1)	1180 (1)	—	1603 (2)	3043 (4)
Cl	Cl............	—	996 (8)	1028 (0)	—	—	1575 (4)	3074 (6)
CH^3	NO^2..........	—	1000 (6)	—	1160 (3)	1213 (6)	1580 (6) 1621 (2)	3043 (2) 3073 (2)
CO^2H	NO^2..........	602 (0)	1001 (4)	1027 (0)	1441 (2)	—	1578 (4) 1612 (1)	3047 (3)
CH^3	NH^2..........	—	998 (5)	—	1158 (2)	—	1605 (3)	?
	Moyennes......		999	1028	1160		1599	3056
3° Position para								
CH^3	CH^3..........	642 (2)		1019 (1)	1183 (1)	1201 (4)	1617 (3)	3045 (3)
Cl	Cl............	624 (1)			1156 (0)		1573 (3)	3065 (3)
CH^3	NO^2..........	595 (1) 636 (3)			1176 (1)	1207 (3)	1586 (6)	3081 (1) 3048 (2)
CO^2H	NO^2..........	623 (0)			—		1596 (2)	3047 (1)
CH^3	NH^2..........		998 (2)		1158 (1)		1625 (2)	?
	Moyennes......				1168		1599	3057

Chiffres extraits de Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 333 et suiv.

on constate immédiatement des analogies dans chaque groupe.

On peut donc, d'après ces analogies, distinguer immédiatement un composé monosubstitué d'un disubstitué, un ortho d'un méta ou d'un para, mais ce n'est pas tout : nous devons en déduire des idées sur la structure du noyau benzénique.

Structure du noyau benzénique. — Donc, les raies du benzène se retrouvent presque toutes dans les dérivés monosubstitués et encore un grand nombre dans les disubstitués — on conçoit que plus il y a de substituants, plus la vibration du noyau est gênée —, *donc l'ensemble des 6 carbones vibre en bloc, indépendamment de la nature et du poids des substitutions*, au moins en première approximation.

Il faut chercher un modèle mécanique dont les vibrations puissent coïncider à peu près avec celles que donne l'observation ; nous allons voir en particulier ce que donne la confrontation du

schéma de Kékulé avec les données de l'effet Raman ; il faut d'abord faire le départ entre les vibrations des liaisons C–C et celles des liaisons C–H. Bhagavantam admet que les raies jusqu'à 1166 appartiennent aux liaisons C–C, les suivantes étant dues aux liaisons avec les hydrogènes ; je ne le crois pas : voyons en particulier la raie 1600, des monosubstitués ; elle est du domaine des doubles liaisons C=C ; est-elle due aux doubles liaisons du schéma de Kéknlé ? vibrant localement ? je réponds oui, et voici mes arguments :

1° L'analogie : on la retrouve toujours, même dans les cycles à une seule double liaison, cyclohexène, dérivés du cyclopentène, terpènes, elle existe dans la pyridine, le naphtalène, la quinoléine, etc. ; en chaîne ouverte, on la trouve toujours, même quand il y a plusieurs liaisons conjuguées ;

2° Ses variations : elle obéit aux lois énoncées plus haut pour la liaison éthylénique.

a) Substitutions négatives :

Influence d'une substitution négative

Sur la raie 1600 des éthyléniques aliphatiques		Sur la raie 1600 du noyau benzénique	
$CH^2=CH.CH^3$	1647	$C^6H^5.CH^3$	1604
$CH^2=CH.CHO$	1618	$C^6H^5.CHO$	1597
$CH^2=CH.Cl$	1608	$C^6H^5.Cl$	1581
$Cl.CH=CH.Cl$ (a)	1584	$Cl.C^6H^4.Cl$ (b)	1573
$CH^2=CH.Br$	1598	$C^6H^5.Br$	1570
$Br.CH=CH.Br$ (a)	1581	$Br.C^6H^4.Br$	—
		$C^6H^5.I$	1568
		$C^6H^5.NO^2$	1587

(a) moyenne cis et trans.
(b) moyenne ortho, méta, para.

les substitutions par CHO, Cl, Br, etc., ont un effet comparable sur la liaison éthylénique et sur la fréquence voisine de 1600 du noyau benzénique ; les substitutions par CO^2H et C^6H^5, qui ont peu d'effet sur la fréquence éthylénique (1638 et 1631), en ont moins encore sur la fréquence benzénique (1601, 1609) ;

b) Conjugaison : en cas de conjugaisons avec une liaison double extérieure (styrolène, propénylbenzène, ald. cinnamique) elles sont toutes les deux renforcées, et la liaison extérieure voit sa fréquence abaissée : l'effet négatif du noyau benzénique est tout à fait semblable à celui d'une double liaison conjuguée ordinaire (voir référence 18).

L'effet Raman apporte donc un argument de plus en faveur de la formule de Kékulé, mais le cas du benzène lui-même est un peu plus compliqué, je vais vous en dire un mot.

Le satellite de 1600. Y a-t-il un seul benzène ?

Le benzène a deux raies vers 1600, l'une à 1584, l'autre à 1605, il en est de même d'un certain nombre de monosubstitués que j'ai étudiés : styrolène, allylbenzène, p. ex., qui ont une petite raie satellite ; comment expliquer ce fait ? cela n'arrive jamais aux

éthyléniques à une seule double liaison ; alors, nous avons trois explications possibles :

1° Ou bien c'est un hasard, soit que la deuxième raie ne soit pas due aux liaisons C=C, soit qu'il y ait un couplage ;

2° Ou bien les trois doubles liaisons ne sont pas identiques ; c'est concevable pour le styrolène, ce l'est difficilement pour le benzène ;

3° Ou bien il y a plusieurs sortes de molécules, il y aurait deux benzènes : on peut se le demander ; des auteurs sérieux n'indiquent pas les mêmes intensités respectives pour les deux raies : Daure, Kohlrausch et Dadieu, disent que la première (1584 cm^{-1}) est plus forte que l'autre (intensités 3 et 1), Pringsheim, Soederquist, Howlett, admettent l'égalité ; personnellement, je trouve qu'elles sont loin de l'égalité, mais j'ai vu une reproduction d'un spectre de Howlett pris avec un spectrographe à 6 prismes, où l'égalité est à peu près parfaite ; nous allons voir que le même problème est posé par l'examen des raies de l'hydrogène.

Raies H du benzène. — D'après le schéma de Kékulé, comme d'après la plupart des formules proposées, tous les hydrogènes du benzène sont liés à des carbones tertiaires ou doublement liés ; il ne devrait donc y avoir que des raies au delà de 3000 cm^{-1} ; il en est bien ainsi pour tous les dérivés monosubstitués tels que la chaîne latérale n'apporte pas de fréquences inférieures à 3000 : C^6H^5.R avec R égal à Cl, Br, CH=CH^2, C≡CH, COCl, CCl^3, NH^2, OH, CN.

Par contre, le benzène lui-même a une raie à un endroit inattendu, et cette raie intrigue fortement : il s'agit de 2947 : quelle peut en être la cause ?

Ou bien un H serait différent des autres, ce serait le premier à être substitué, puisqu'on ne retrouve plus dans les dérivés de substitution la raie correspondante, cette hypothèse ne me séduit pas du tout.

Ou bien, ce serait encore un hasard, couplage ou autre.

Ou bien il y aurait deux sortes de benzène ; or, comme pour les raies 1584-1605, les auteurs ne paraissent pas d'accord sur les intensités respectives des trois raies H :

Dadieu et Kohlrausch, par exemple, disent : 2947^2 et 3047^1. J'ai moi-même l'impression que 3047 est plus intense que 2947.

Pour la comparaison 3047-3060, ils trouvent comme intensités 1 et 5, je n'ai pas l'impression d'une pareille différence.

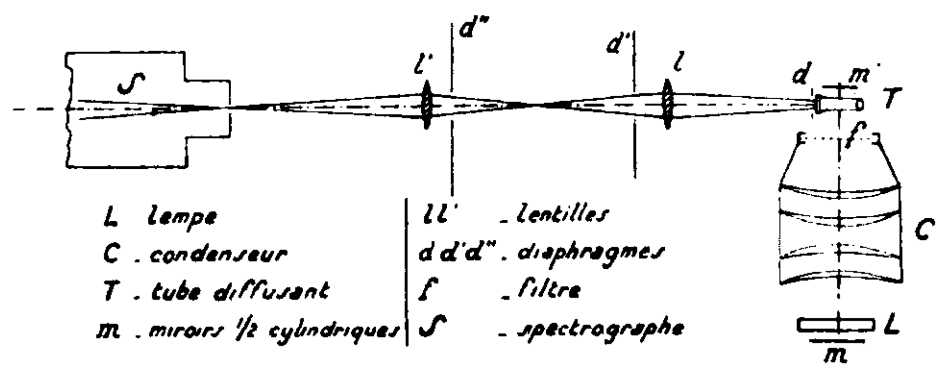
Tout cela semble en faveur de l'existence de plusieurs sortes de benzène ; il est toutefois difficile de conclure pour le moment, j'ai seulement voulu attirer votre attention sur l'un des problèmes les plus délicats parmi ceux qui restent à résoudre.

Troisième partie. — Technique et appareillage.

J'ai essayé de vous montrer ce soir quels espoirs nous pouvons fonder sur l'application systématique de la spectrographie Raman aux études de chimie organique ; je souhaite que cette revue rapide des résultats déjà obtenus vous encourage à employer cette nou-

velle et féconde méthode de recherches ; je vais maintenant vous montrer les appareils dont nous nous servons, et vous donner rapidement quelques indications sur les montages utilisés.

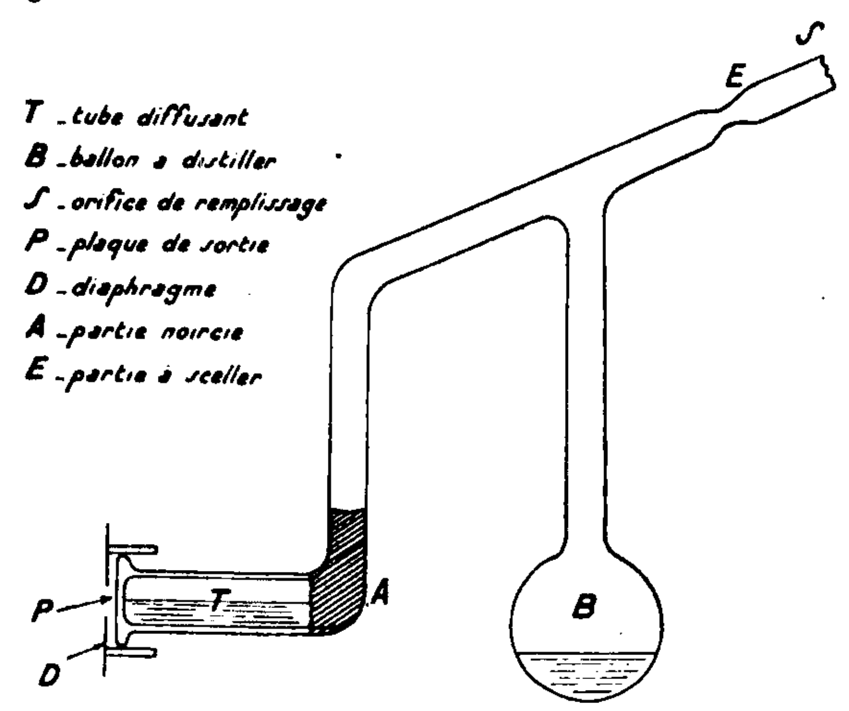
Montage optique. — De nombreux montages ont été employés (voir Kohlrausch, *loc. cit.*, p. 24 et suivantes) ; j'utilise pour ma part le montage de Daure (voir figure ci-jointe).



Une lampe à mercure L horizontale est placée dans une lanterne réglable en hauteur, dont le condenseur C donne une image du trait de feu à l'intérieur du tube diffusant T ; la lampe et le tube sont entourés de miroirs semi-cylindriques chromés pour diminuer les pertes de lumière ; un filtre *f* (verres absorbants ou cuve de sulfate de quinine) peut être intercalé sur le faisceau incident ; deux lentilles *l* et *l'* renvoient le faisceau de lumière diffusée sur la fente du spectrographe ; des diaphragmes placés contre la face de sortie du faisceau et sur son trajet permettent d'éliminer la lumière parasite.

Voici maintenant quelques détails sur les diverses parties de l'appareil.

Tube diffusant. — Il est particulièrement commode d'opérer avec les *liquides distillables* ; voici les différents modèles de tube que j'emploie (tubes présentés à la Conférence). L'un d'eux est représenté sur la figure ci-dessous.



Le tube T cylindrique en pyrex est relié à un ballon à distiller en pyrex B ; l'appareil est garni de liquide par la tubulure supérieure S, on chauffe sous vide et on ferme au chalumeau à l'étranglement E lorsque la vapeur commence à passer; ensuite, on renverse à nouveau, et on recommence cette manœuvre au moins trois fois ; on élimine ainsi toutes les poussières du tube et du liquide ; pour l'observation, la courbure A est noircie au vernis Zapon; une plaque P en pyrex poli, soudée à l'extrémité du tube T, sert de face de sortie ; le tube moyen a une capacité de 5 cm^3 environ.

Avec les *solutions*, les *solides fondus* et les *gaz liquéfiés*, un simple tube coudé remplace l'appareil ci-dessus; dans le dernier cas, l'obligation d'opérer sous pression oblige à conserver une forme hémisphérique pour l'extrémité du tube : il faut alors le plonger dans un bain d'indice convenable (benzine + alcool) pour éviter l'effet de dioptre ; la difficulté avec les solides fondus et les solutions est d'éviter la production d'un fond continu dû à des traces d'impuretés ou d'humidité, et il est parfois impossible de voir le spectre Raman, toujours de faible intensité ; avec les gaz liquéfiés, on peut arriver à de meilleurs résultats par des lavages préliminaires, et en remplissant le tube par distillation aussi lente que possible ; on trouvera dans le livre de Kohlrausch des indications pour le travail avec les poudres cristallines.

Eclairage. — L'éclairage usuel est l'arc au mercure, fonctionnant sur *courant continu* 110 ou 120 volts : un rhéostat en série avec la lampe ramène le potentiel aux bornes à 80 volts environ, l'intensité du courant est de 2,5 ou 5 ampères suivant les lampes ; il faut bien entendu des lampes en silice fondue; la maison Gallois, de Lyon, m'a fourni des lampes (modèle Bruhat) tout à fait adaptées à la spectrographie Raman.

L'arc donne principalement les trois groupes de raies 3650 Å, 4047 Å et 4358 Å (sans compter les raies vertes et jaunes rarement utilisées); on peut avoir intérêt à supprimer le groupe 3650 — qui excite la fluorescence de beaucoup de corps et en abîme d'autres, — ou à séparer les excitations par 4047 ou 4358, cela facilite la lecture des clichés ; on y arrive grâce aux filtres *f*.

On pourrait de la même manière isoler la raie verte, le doublet jaune, etc. ; mais l'effet est beaucoup plus faible et la dispersion beaucoup plus petite; on n'y a guère d'intérêt.

Les spectrographes. — C'est là le point capital : l'effet Raman est faible, quelques 0/0 seulement de la lumière incidente se retrouvent pour l'ensemble du spectre ; on pourrait évidemment y remédier en augmentant la quantité de liquide en expérience : les physiciens utilisent jusqu'à 1/2 litre, mais cela n'est pas toujours facile, bien des corps que nous avons étudiés nous ont demandé des semaines de travail et des centaines de grammes de matières premières, pour aboutir à un fond de tube à essai du produit cherché ; il faut donc se contenter d'un tout petit peu de lumière et en tirer le plus possible, il sera alors nécessaire d'avoir un appareil *très lumineux* ; je vous ai déjà dit qu'il fallait aussi qu'il soit *très dispersif* ; ce sont là deux qualités difficilement conciliables.

Voici cependant deux appareils, construits spécialement pour

l'étude de l'effet Raman ; l'optique du premier est due à M. Cojan, directeur de la Société Générale d'Optique (Etablissements Huet) et la mécanique à M. Bouty ; on trouvera sa description détaillée dans la *Revue d'Optique* (20) : il donne une dispersion de 13 Å par mm. vers 4100, 18 Å mm. vers 4358, 25 Å mm. vers 4700 et utilise des plaques 6 1/2 × 9 (Opta Lumière anti-halo); le temps de pose varie de quelques minutes à une quinzaine d'heures, c'est avec cet appareil que j'ai fait les clichés reproduits dans cette conférence; le deuxième appareil est construit entièrement par la Société Générale d'Optique, un peu moins lumineux, il donne encore d'excellents résultats, et il est particulièrement facile à employer ; comme en fait, le temps ne compte pas — il est possible de faire des poses automatiques de nuit — cet appareil, pratique et moins cher, me paraît susceptible de devenir l'appareil standard pour chimistes.

(20) Bourguel, Spectrographe pour l'étude de l'effet Raman dans le visible. *Revue d'Optique th. et inst.*, 1931, t. 10. p. 474.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 MARS 1933 (ADDENDUM).

Sur les styrolènes halogénés dans le noyau.

Mlle D. SONTAG communique ce qui suit :

Poursuivant l'étude de la déshydratation potassique des alcools β-arylés et de leurs dérivés, nous exposerons aujourd'hui, en collaboration avec MM. PALFRAY et SABETAY, la déshydratation par la potasse fondue des alcools β-phényléthyliques halogénés dans le noyau, du type $X.C^6H^4.CH^2.CH^2OH$.

L'halogène résistera-t-il à ce traitement ?

Ces alcools étant inconnus nous les avons préparés :

Alcools bromés. — 1° en partant de C^6H^5-CH=CHBr que l'on brome, à froid, puis traite par CH^3COOK en milieu acétique; par saponification on aboutit à l'alcool bromé, qui se trouve être un mélange d'isomères para et ortho, plus riche en para; 2° en bromant directement, à froid, l'alcool phényléthylique on obtient un mélange de bromobromure $BrC^6H^4-CH^2-CH^2Br$ et d'alcool bromé, ce dernier représentant environ 69 0/0 du mélange.

Par action de HOK fondue, on obtient le styrolène bromé dans le noyau, liquide d'odeur forte et pénétrante, relativement peu polymérisable par la chaleur.

Alcools chlorés. — On fait agir directement le chlore sec sur l'alcool β-phényléthylique, $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$. Le rendement en $Cl.C^6H^4-CH^2-CH^2OH$ pur est de 45 0/0, et il est tout à fait exempt de chlorure dans la chaîne, tandis que le dérivé bromé correspondant existe en proportions notables dans le cas de la bromuration directe. Le corps obtenu est un mélange de para et d'ortho chloro.

Déshydraté par HOK il donne le chlorostyrolène, $ClC^6H^4-CH{=}CH^2$, liquide d'une odeur plus forte encore que le dérivé bromé et moins polymérisable encore que celui-ci par la chaleur.

Donc, les alcools halogénés dans le noyau se déshydratent par la potasse avec une grande facilité, en donnant naissance aux styrolènes halogénés $XC^6H^4-CH{=}CH^2$.

De plus, nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir les alcools de départ par bromuration ou chloruration directe de $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$.

Nous poursuivons l'étude de cette halogénation directe des divers alcools arylés.

Nous avons, de même, en vue la préparation des magnésiens de ces halogènos-styrolènes, ce qui permettrait de fixer presque toutes les fonctions, à côté du groupe vinyle.

SÉANCE DU 28 AVRIL 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

A propos du procès-verbal de la séance du 10 mars dans laquelle le Président a résumé l'œuvre de Paul SISLEY, M. SEYEWETZ fait remarquer que les travaux sur les « antioxydants », nom que MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ avaient donné aux « antioxygènes », ont été publiés en 1905 par SISLEY pour la teinture, et en 1906 par LUMIÈRE et SEYEWETZ pour la photographie, tandis que les travaux de MM. MOUREU et DUFRAISSE datent de 1920. Les corps alors mentionnés comme antioxygènes avaient été indiqués quatorze ans auparavant par SISLEY, LUMIÈRE et SEYEWETZ. Une note de MM. SEYEWETZ et SISLEY insérée au *Bulletin* ([4], t. **31**, p. 672, 1922) précise cette réclamation.

Sont nommés membres de la Société :

COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE, MM. P. LOCUTY, A. BELLER, J. P. COUTURIER, J. FRANC et DELAVAULT.

Sont présentés pour être Membres de la Société :

M. René TRUHAUT, pharmacien, chef de laboratoire à l'Institut du Cancer, 14 *bis*, avenue des Ecoles, Villejuif (Seine), présenté par MM. SANNIÉ et FABRE.

M. Henri FILLION, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, Faculté de Médecine de Beyrouth, présenté par MM. DELÉPINE et NEYRON.

M. Robert PALLAUD, ingénieur-chimiste I. C. N., 38 *bis*, rue des Bas-Rogers, Puteaux (Seine), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. Jean H. BOULAD, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste, Saba Pacha, Ramleh, Alexandrie (Egypte), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. S. MACCARIO, pharmacien, 65, rue Monsieur-le-Prince, Paris (5e), présenté par MM. FABRE et KAHANE.

M. MASCRÉ, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, pharmacien en chef de l'Hôpital Lariboisière, 2, rue Ambroise-Paré, Paris (10e), présenté par MM. E. ANDRÉ et DELABY.

M. Henri TRICHÉ, licencié ès sciences, 21, boulevard Jourdan, Paris (14e), présenté par MM. PASCAL et Cl. DUVAL.

M. P. RENAUD, ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure, 35, rue Claude-Bernard, Paris (5e), présenté par MM. PASCAL et GUICHARD.

M. le Dr Z. HERSCHDORFER, 7, rue Thénard, Paris (5e), présenté par MM. BRAUMAN et PIED.

M. Vladimir OBIEDOFF, Directeur de l'Usine de la Société des terres rares de Serquigny (Eure), présenté par MM. G. URBAIN et PIED.

M. PRAT, licencié ès sciences, 64, boulevard Garibaldi, Paris (15e), présenté par MM. URBAIN et MARQUIS.

M. Maurice RANGIER, Docteur ès sciences physiques, Docteur en médecine, pharmacien, 115, boulevard Jourdan (14e), présenté par MM. A. DESGREZ et R. FABRE.

M. André GARBIT, docteur en pharmacie, 150, rue Saint-Pierre, Marseille (Bouches-du-Rhône), présenté par Mlle M. Th. FRANÇOIS et M. DELABY.

La Société a reçu une invitation de la Société de Chimie biologique à une conférence que fera M. le Professeur SZENT-GIORGYI, le 2 mai 1933, au Collège de France, à 20 h. 30, sur l'acide ascorbique (vitamine C).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Pour comprendre la Chimie moderne, par E. CATTELAIN, 1 vol. in-16°, 254 p., Doin et Cie, Paris, 1933 : préface de l'abbé MOREUX.

Le Gaz dans la Vie moderne, par R. ELLISSEN, 1 vol. in-16°, 231 p., Alcan, Paris, 1933.

Traité de Chimie organique, par A. E. TCHITCHIBABINE, 2 vol. in-8°, 1022 p., Hermann et Cie, Paris, 1933 ; introduction de M. V. GRIGNARD.

Rapport annuel 1932 du bureau central d'informations des narcotiques, 1 vol. in-8°, 180 p., Imprimerie Nationale, Le Caire, 1933.

Deux plis cachetés ont été déposés : le 7 avril 1933, par M. RÉMY-GENNETÉ, sous le n° 611 et le 8 avril 1933, par M. H. TRICHÉ, sous le n° 612.

M. le Président annonce la mort de deux de nos membres : M. de FORCRAND et M. PASCALIS. Il retrace leur vie dans les termes suivants :

M. de Forcrand, Directeur Honoraire de l'Institut de Chimie de Montpellier, est décédé à Nice le 20 avril après une courte maladie. M. Godchot, Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier, prononça aux obsèques quelques mots d'adieu au nom de la Faculté des Sciences et au nom de la Société Chimique.

Préparateur de Berthelot de 1882 à 1887, il s'initia chez lui à la mesure des quantités de chaleur et il fit l'application des méthodes thermochimiques à la solution de maints problèmes généraux de Chimie organique ou de Chimie minérale.

De Forcrand était avant tout expérimentateur, expérimentateur extrêmement soigneux et consciencieux ; toutes les quantités de chaleur déterminées par lui sont des nombres dont la valeur doit être acceptée sans discussion. La première condition à remplir pour obtenir un nombre exact, c'est évidemment d'opérer avec des corps purs. De Forcrand s'est attaché à n'effectuer des mesures que sur

des composés préparés avec tous les soins possibles, il a été ainsi conduit à créer des méthodes de préparation nouvelles ou à perfectionner les méthodes usuelles ; des corps préparés avec une telle sollicitude devaient évidemment être traités au calorimètre avec les mêmes soins et les mêmes soucis de précision, tout au moins dans la limite permise par la méthode elle-même.

Ce sont toutes ces qualités qui caractérisent la belle œuvre de notre regretté confrère ; œuvre commencée en 1878 qui s'est développée avec la même intensité, sans interruption, jusqu'à sa mise à la retraite.

Les premiers travaux importauts ont porté sur ia préparation d'hydrates ternaires formés tous par l'union de 2 molécules d'hydrogène sulfuré avec 23 molécules d'eau et un dérivé halogéné gazeux ou très volatil comme le chloroforme. Les trente composés ainsi préparés ont tous le même aspect : ils cristallisent dans le système cubique et se forment dans les mêmes conditions.

Dans l'ordre thermochimique, de Forcrand s'est attaché à étendre la fonction acide et à la caractériser quantitativement par un nombre, la chaleur de substitution du sodium à l'hydrogène dit acide. Cette idée l'a conduit à préparer et à étudier du point de vue énergétique les dérivés sodés des alcools simples et des polyalcools, des phénols, des acides et d'une façon générale de tous les corps organiques, où des hydrogènes sont remplaçables par le sodium. Il a étendu ensuite ses études aux corps minéraux ; eau, eau oxygénée, polyacides comme l'acide phosphorique, etc.

De l'ensemble des résultats. il a pu caractériser l'influence des divers groupements sur la variation de la grandeur de la fonction acide et en étendant ses conclusions dans le domaine minéral, classer les alcalins et alcalinoterreux dans l'ordre habituel mais en déplaçant le lithium voisin du sodium pour l'intercaler entre le calcium et le strontium. Les divers degrés d'oxydation de tous ces métaux ont été l'objet d'investigations pleines d'intérêt pour obtenir tous les oxydes et peroxydes à l'état pur, et en particulier ceux des métaux alcalins très difficiles à isoler dans cet état.

Enfin, il convient de signaler aussi l'extension de la loi de Trouton, qui relie la chaleur de vaporisation des liquides à la température absolue d'ébullition, aux chaleurs de sublimation des solides.

De Forcrand a formé de nombreux élèves à ses méthodes de travail rigoureuses et soignées, il a aussi, par l'exemple et par un travail inlassable, fait de l'Institut de Chimie de la Faculté de Montpellier, un actif foyer de recherches.

J'adresse en votre nom à sa famille et à ses collègues de l'Université de Montpellier, l'expression de nos regrets.

Décédé le 21 avril, Georges Pascalis fut ancien Elève de l'Ecole Polytechnique, Chef de la Maison Roseleur, Delval et Pascalis (Produits Chimiques), plus tard Président du Syndicat des Produits Chimiques, puis de l'Union des Industries Chimiques.

G. Pascalis a été Président de la Société Chimique de France en 1909 ; son année de présidence a coïncidé avec une phase quelque peu critique de la vie de la Société, puisque cette même année, le

Secrétaire-Général, l'Agent-comptable, et l'Editeur de la Société ont démissionné et ont été remplacés. Les Membres du Conseil d'alors ont conservé un souvenir ému du dévouement inlassable avec lequel G. Pascalis a surmonté les difficultés résultant de ces changements de personnel et de régime; ils se rappellent certainement aussi l'habileté avec laquelle Pascalis présidait aux délibérations du Conseil, après avoir étudié préalablement à fond les questions soumises au vote. Mais l'impression la plus vivace qu'il laisse, est celle d'un esprit profondément juste et impartial que tous respectaient et admiraient.

Les derniers temps de la présidence de G. Pascalis ont été assombris malheureusement par la mort inattendue de son fils. Mais cela ne l'a pas empêché de continuer à s'intéresser à la Société Chimique et à ses Membres, et plus d'un parmi ceux-ci lui conservent un souvenir très reconnaissant de l'aide que ses hautes relations lui ont permis de leur apporter, chaque fois qu'ils ont fait appel à ses sentiments de justice et de camaraderie.

Notre Président a adressé à Madame Pascalis les condoléances de la Société Chimique.

Le Rhénium.

M. Prettre fait un exposé très applaudi sur ce sujet : cette revue des travaux récents paraîtra dans le *Bulletin*.

Action de l'acide chlorhydrique sur le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc.

En faisant réagir, à la température ordinaire, l'acide chlorhydrique sec sur le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc, M. R. Quelet a obtenu les mêmes produits que ceux qui prennent naissance lorsqu'on opère à 180°, en l'absence de catalyseur.

En effectuant la réaction à 15° au sein de l'éther de pétrole et distillant ensuite sous pression réduite il a isolé :

Oxyde de méthyle dichloré : 52 0/0.
Formal diméthylique dichloré : 23 0/0.
Dichlorotétraoxyméthylène : 2 0/0.

Si le chlorure de zinc est remplacé par de l'acide sulfurique concentré les résultats sont sensiblement les mêmes.

Synthèse de dérivés chlorométhylés d'oxydes phénoliques.

M. R. Quelet expose ce qui suit :

Le para-bromo-anisol traité, à la température ordinaire et en présence de chlorure de zinc, par un éther chlorométhylique R-O-CH^2Cl ou par l'oxyde de méthyle dichloré fournit le méthoxy-2-bromo-5-α-chlorotoluène (rendement 45 0/0) et le diméthoxy-2.2'-dibromo-5.5'-diphénylméthane. La réaction est un peu plus rapide avec les éthers chlorométhyliques qu'avec l'oxyde de méthyle

dichloré, mais elle donne, par contre, une plus forte proportion de produits supérieurs.

Les nitranisols ne réagissent pas à la température ordinaire, avec les éthers oxydes chlorométhyliques en présence de chlorure de zinc.

En opérant en présence de chlorure stannique il se produit, dans le cas de l'ortho-nitranisol une vive réaction qui fournit quantitativement le diméthoxy-4.4'-dinitro-3.3'-diphénylméthane. Dans les mêmes conditious le para-nitranisol fournit un dérivé chlorométhylé ; par contre l'isomère méta réagit plus difficilement et ne donne que des résines insolubles.

La synthèse des dérivés chiorométhylés des nitranisols se réalise facilement en utilisant le mode opératoire de Blanc.

C'est ainsi quo si l'on sature par ClH sec une suspension de trioxyméthylène et de chlorure de zinc dans l'ortho-nitranisol on obtient, avec un rendement de 80 0/0, le méthoxy-4-nitro-3-α-chlorotoluène : aig. F. 86°. En même temps il se forme une faible proportion de diméthoxy-4.4'-dinitro-3.3'-diphénylméthane : paillettes jaunes F. 168°.

A partir du para-nitranisol on prépare de la même façon le méthoxy-2-nitro-5-α-chlorotoluène : aiguilles F. 80° (rendement 70 0/0).

Enfin le méta-nitranisol soumis au même traitement fournit, avec un faible rendement, le méthoxy-2-nitro-4-α-chlorotoluène : aiguilles F. 90°.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur la synthèse de quelques aminoéthers et de quelques aminoalcools.

M. J. Décombe indique les résultats de ses recherches sur ce sujet :

La réduction des éthers β-aminocrotoniques obtenus par action des amines sur les éthers β-cétoniques permet de réaliser le passage des éthers β-cétoniques aux β-amino-éthers et aux β-aminoalcools :

$$\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{R.C}.CH^2.CO^2C^2H^5 \longrightarrow \underset{\underset{\displaystyle N(CH^3)^2}{|}}{R.CH}.CH^2.CO^2C^2H^5 \longrightarrow \underset{\underset{\displaystyle N(CH^3)^2}{|}}{R.CH}.CH^2.CH^2OH$$

Le premier stade se réalise par voie catalytique à condition que la fonction amine soit au moins secondaire, le second au moyen du sodium et de l'alcool.

La préparation des β-amino-éthers à fonction amine primaire se fait aisément par réduction au moyen de l'amalgame d'aluminium d'un mélange d'éther β-cétonique et d'acétylhydrazide. Cette dernière réaction permet de s'élever assez haut dans la série : l'éther β-aminocaprylique s'obtient encore avec un rendement de 50 0/0 à partir de l'éther caproylacétique.

Ces β-amino-éthers à fonction amine primaire s'alcoylent facilement en soumettant à l'hydrogénation catalytique un mélange

d'amino-éther et d'aldéhyde fraîchement préparé. L'alcoylation par les iodures d'alcoyle s'applique mal, parce qu'une partie de l'azote s'élimine sous forme d'NH^3, mettant en évidence la fragilité de la fonction aminée :

$$CH^3.CH(NH^2).CH^2.CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3.CH=CH.CO^2C^2H^5 + NH^3$$

Les méthodes précédentes s'appliquent aux éthers formylacétiques, ainsi qu'à l'éther benzoylacétique. Parmi les amino-alcools obtenus par réduction ultime, il faut signaler deux isomères de l'éphédrine à fonction alcoolique primaire obtenus par les suites de réaction :

$$(1)\quad CHO.CH(C^6H^5).CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3NH.CH=C(C^6H^5).CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3NH.CH^2CH(C^6H^5).CH^2OH$$

$$(2)\quad C^6H^5CO.CH^2.CO^2C^2H^5 \rightarrow C^6H^5.C(NHCH^3)=CH.CO^2C^2H^5 \rightarrow C^6H^5CH(NHCH^3).CH^2.CH^2OH$$

Dans ces deux dernières réactions, il n'a pas été possible d'isoler le β-amino-éther saturé intermédiaire, la réduction par le sodium et l'alcool a été effectuée directement sur l'éther β-amino-acrylique obtenu par action de la méthylamine sur l'éther acidyl-acétique correspondant.

Etude de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone.

Mme L. S. Mathieu-Lévy présente en son nom et en celui de M. M. Geloso les résultats de leurs travaux :

Les auteurs ont étudié l'oxydation de CO par des catalyseurs mixtes nettement définis au point de vue constitution. Ils ont utilisé des composés d'adsorption à support de bioxyde de manganèse.

L'appareil est construit pour permettre de réaliser à chaque instant un mélange gazeux synthétique de concentration choisie.

Les méthodes habituelles de mesures qui consistent à analyser les gaz après catalyse n'ont pas été adoptées au cours de ces recherches. Les auteurs ont en effet remarqué que le catalyseur est susceptible de retenir par adsorption une partie du CO^2 formé. Par ailleurs, au cours de son vieillissement, il désorbe ce gaz, et alors l'analyse accuse à chaque instant une proportion supérieure à celle qui est produite en réalité. Pour éviter ces causes d'erreurs l' « analyseur » est plongé dans la masse même du catalyseur, et utilise la chaleur dégagée par la réaction, repère de l'activité catalytique. Il est constitué par un thermomètre différentiel qui permet en outre de suivre à tout instant et sans y apporter de modifications, l'évolution du phénomène.

Les auteurs ont observé ainsi qu'il est possible de distinguer trois périodes dans la vie du catalyseur étudié, son activité n'étant reproductible qu'au cours de la deuxième période.

Sur les variations de la composition et des constantes de l'essence de rose bulgare.

MM. Charles et Robert Garnier exposent ce qui suit :

Les principaux auteurs qui ont étudié la composition de l'essence de rose bulgare, et dans les publications desquels on trouve l'indication de ses constantes physiques et chimiques essentielles, notamment Gildemeister et Hoffmann, Jeancard et Satie, Parry, etc.., se sont accordés jusqu'à ce jour pour assigner à ces constantes des valeurs qui ne varient qu'entre des limites assez rapprochées.

Certains auteurs ont même prétendu faire de ces constantes un critérium de la pureté de l'essence de rose, et se basant sur les chiffres publiés et considérés par eux comme intangibles, ont cru pouvoir repousser comme adultérés des échantillons d'essence qui ne correspondaient pas aux valeurs admises.

On considérait notamment comme établi que pour 65 à 78 0/0 d'alcools totaux calculés en géraniol, l'essence de rose bulgare ne pouvait pas renfermer plus de 23 à 37 0/0 de citronnellol/rhodinol.

Les seuls auteurs par lesquels nous ayons vu indiquer des limites différentes pour la teneur en citronnellol/rhodinol, sont MM. Glichitch et Naves qui ont fait allusion dans un article publié par eux dans les *Parfums de France* de novembre 1930, aux résultats d'analyses d'un grand nombre d'échantillons, dont la teneur en citronnellol/rhodinol allait de 34 à 55 0/0.

Une étude portant sur plusieurs années et notamment sur des échantillons distillés par nous-mêmes, nous a permis d'établir que, non seulement l'essence de rose bulgare peut contenir jusqu'à 63 0/0 de citronnellol/rhodinol, mais encore que les essences de rose bulgares de bonne qualité contenaient toutes une proportion de citronnellol/rhodinol supérieure à 40 0/0, et variant généralement de 45 à 55 0/0. Enfin une étude des portions fractionnées recueillies au fur et à mesure de la distillation, nous a permis de constater que le pourcentage de citronnellol/rhodinol était particulièrement élevé dans les fractions du début, et allait en diminuant dans les fractions successives ultérieures, dont la puissance et la finesse odorantes sont moindres. Cette constatation explique les faibles teneurs en citronnellol/rhodinol indiquées par les auteurs dont les publications remontent en général à une époque assez éloignée, et qui ont travaillé vraisemblablement sur de l'essence de rose distillée en petits alambics. Or, dans la distillation en petits alambics, on distille un poids d'eau égal à 1 fois 1/2 le poids de fleur chargée, tandis que dans la distillation moderne en grands alambics, on distille un poids d'eau égal à la moitié de la fleur chargée. L'essence de rose distillée en petits alambics, qui donne un rendement de 30 à 35 0/0 supérieur, contient donc plus de produits inférieurs du point de vue valeur olfactive, et renferme un pourcentage de citronnellol/rhodinol beaucoup plus faible que l'essence distillée en grands alambics suivant la méthode moderne.

Il est à remarquer que l'expression « teneur en citronnellol/rho-

dinol » est inexacte. Nous l'employons pour abréger et nous conformer à la coutume; en réalité il s'agit de la teneur en composants s'éthérifiant par la formylation à chaud. Or, cette éthérification ne se produit pas seulement avec le citronnellol/rhodinol, mais également avec d'autres composants dont la proportion n'est pas négligeable dans certaines essences de rose, notamment l'alcool phényléthylique.

Nous avons pu établir sur la récolte 1932 avec le concours de M. W. A. Poucher, que la composition et les constantes de différentes essences de rose bulgare provenant toutes d'une même région, dans un rayon maximum de 15 kilomètres, et distillées à la même époque et dans des conditions très voisines, présentaient des différences importantes quant à la teneur en citronnellol, qui a varié suivant les cas de 45 0/0 à 58 0/0.

Nous avons pu également, en modifiant l'appareillage employé et le mode distillatoire, obtenir des essences dont les caractéristiques sont extrêmement différentes de celles de l'essence habituelle. C'est ainsi qu'en employant pour la distillation, au lieu des alambics fixes habituels, un appareil rotatif à douze paniers qui permet d'utiliser une proportion d'eau très faible, et de distiller très rapidement, avec des réfrigérants spéciaux d'un modèle approprié, nous avons obtenu une essence d'un caractère absolument spécial.

Son poids spécifique atteint 0,866 alors que le maximum indiqué par les auteurs est de 0,862.

Son pouvoir rotatoire atteint — 4°41, contre un maximum de — 4° indiqué par les auteurs.

Son pouvoir de congélation est de 14°, au lieu de 18°, limite extrême indiquée par les auteurs.

Sa teneur en stéaroptènes n'est que de 6 0/0 au lieu de 15 0/0, limite extrême indiquée par les auteurs.

Enfin sa teneur en citronnellol atteint 62 0/0.

En résumé. — 1° Les limites de certaines constantes admises jusqu'à ce jour pour l'essence de rose bulgare, doivent être révisées. Notamment en ce qui concerne la teneur en produits éthérifiables par formylation (appelée improprement teneur en citronnellol/rhodinol) il y a lieu d'adopter comme limites actuellement connues pour l'essence pure distillée en grands alambics : 40 0/0 à 63 0/0 — en maintenant les limites pour l'essence de rose dite « paysanne » ou « de village » distillée en petits alambics de 23 0/0 à 40 0/0.

2° La composition et les caractéristiques, tant physiques que chimiques, de l'essence de rose bulgare, varient considérablement suivant le terroir, l'époque de la récolte, les conditions atmosphériques, le mode de distillation et le matériel distillatoire employés. Les constantes physiques et chimiques ne peuvent donc présenter de valeur certaine au point de vue critérium de pureté d'une essence de rose, qu'appliquées à une essence d'une récolte déterminée, d'un terroir déterminé, distillée dans des conditions précises, et par comparaison à un échantillon-type distillé dans les mêmes conditions.

Sans vouloir sous-estimer l'importance des données que fournit l'analyse, on ne doit pas, en ce qui concerne l'essence de rose, s'en rapporter exclusivement et aveuglément aux données du laboratoire, qui doivent être interprétées en tenant compte des conditions d'obtention de l'essence, et qui ne doivent être utilisées que concurremment avec l'examen olfactif, et en liaison avec celui-ci.
Un mémoire paraîtra ultérieurement dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU 12 MAI 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

A propos de ce procès-verbal, M. Ch. DUFRAISSE nous communique la note suivante :

Au lieu de se contenter, comme c'était son droit, de rectifier une erreur matérielle, échappée à M. le Président de la Société Chimique dans l'éloge de P. Sisley, M. Seyewetz (Procès-verbal de la séance du 28 avril 1933) en prend occasion pour exhumer une ancienne discussion qu'il avait suscitée autrefois [*Bull.* (4), t. **31**, p. 672 ; 1922]. Charles Moureu, pour des raisons de sentiments personnels, n'avait pas cru devoir relever alors cette attaque et seule une brève observation, concernant un point de nomenclature, fut insérée à la fin d'une publication [*Bull.* (4), t. **31**, p. 1175; 1922].
La mémoire de Charles Moureu étant mise en cause, M. Dufraisse estime que cette fois-ci la nouvelle polémique ne doit pas être laissée sans réponse. Il se borne à présenter les trois remarques suivantes :

1° M. Seyewetz base ses revendications sur une publication [*Bull.* (3), t. **33**, p. 444 ; 1905] qui ne concerne que l'empêchement d'oxydation du sulfite de sodium, c'est-à-dire un cas particulier d'un phénomène dont il n'a pas soupçonné la généralité. Aucune subtilité de raisonnement, aucun artifice de présentation ne peut faire que M. Seyewetz ait publié en 1905 la généralité du phénomène : celle-ci n'a été établie que par Ch. Moureu et Ch. Dufraisse dans plus de quarante notes ou mémoires ;

2° M. Seyewetz a reproché à Ch. Moureu et Ch. Dufraisse de ne pas avoir cité ses travaux. Or, dès la seconde note de ces auteurs [*C. R.*, t. **175**, p. 127 ; 1922], c'est-à-dire moins de six mois après la première, laquelle était une note de prise de date, ses travaux étaient mentionnés à leur place dans un historique de la question des antioxygènes, historique reproduit avec des compléments dans un article publié en Amérique [*Chemical Reviews*, t. **3**, p. 113; 1926], puis cité dans un autre article paru en Angleterre [*Chemistry*

and Industry, t. **47**, p. 819; 1928], sans parler de mentions particulières, comme par exemple *C. R.*, t. **183**, p. 408; 1926], etc., et surtout une note insérée dans la *Revue Scientifique* (N° du 25 février 1922, p. 120), soit moins d'un mois après la première note de prise de date, qui était du 30 janvier 1922. Dans ces conditions, il est injuste d'insinuer que tout n'a pas été fait pour rendre justice aux antériorités quelles qu'elles aient été.

3° En revanche, M. Seyewetz n'a cité personne dans son unique mémoire sur la protection du sullite de sodium contre l'oxygène [*Bull.* (3), t. **33**, p. 444; 1905]. On n'y trouve aucune mention des travaux antérieurs au sien, ni la découverte et la description approfondie du phénomène, par Bigelow [*Z. phys. Chem.* t. **26**, p. 493; 1898], ni les expériences étendues de Young [*Am. chem. Soc.*, t. **24**, p. 297, 1902] signalant entre autres corps protecteurs, les bases organiques et les polyphénols, ni, enfin, l'important travail de Titoff, qui donnait une théorie [*Z. phys. Chem.*, t. **45**, p. 641; 1903].

Sont nommés membres de la Société :

MM. Truhaut, Fillion, Pallaud, Boulad, Maccario, Mascré, Triché, Renaud, Herschdorfer, Obiedoff, Prat, Rangier, Garbit.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. Henri Cottin, professeur suppléant à l'Ecole de Médecine, 54, boulevard Ayrault, Angers (Maine-et-Loire); présenté par MM. Blanchard et Sommelet.

L'Institut national des Mines, 53, rue Grande, à Paturages (Belgique), représenté par son Administrateur-Directeur, M. Adolphe Breyre, professeur à l'Université de Liége; présenté par MM. Matignon et Delaby.

Mlle Geneviève Petitpas, licencié ès sciences, Ingénieur-chimiste I. C. P., 137, boulevard Brune, Paris (14e), présentée par MM. G. Urbain et Bouchonnet.

M. Ernest Aycard, ingénieur-chimiste I. C. I. L., chimiste à la parfumerie Houbigant, 11, rue de l'Hôtel-de-Ville, Neuilly (Seine), présenté par MM. Sabetay et Palfray.

M. Marcel Péronnet, licencié ès sciences, pharmacien-lieutenant, atelier de pyrotechnie du Bouchet, par Vert-le-Petit (Seine-et-Oise), présenté par MM. Velluz et Griffon.

M. Henri Lemercier, ingénieur-chimiste I. D. N., 93, rue Jean-Jaurès, à Flers-Breucq (Nord), présenté par MM. Matignon et Delaby.

M. Antoine Cassal, docteur ès sciences, ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, établissements Schaeffer, Pfastatt-le-Château (Haut-Rhin); présenté par MM. Battegay et Mondain-Monval.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Mémoires résumant les travaux (1930-1931) de la Commission

pour l'étude de la corrosion des produits métallurgiques nécessaires à l'aéronautique ; 1 vol., 285 p.

Les Prix Nobel en 1931 ; 1 vol. in-8°, Imp. Royale P. A. Norstedt et Söner, Stockholm, 1933.

M. Campardou demande l'ouverture du pli cacheté n° 546, déposé le 13 février 1931. Ce pli contient un mémoire intitulé : Sur la décomposition de l'eau par les métalloïdes ; transmis à la Commission du *Bulletin* pour insertion demandée par l'auteur.

La Société de Chimie-Physique nous informe que M. le professeur Polanyi fera, le mercredi 24 mai, à 20 h. 30 (amphithéâtre de physiologie de la Sorbonne), une conférence sur le sujet suivant : Réactions atomiques et réactions ioniques.

Remarques sur la mécanique chimique.

Dans une remarquable conférence, M. Jean Perrin expose quelques unes des idées modernes sur la mécanique chimique. Après avoir rappelé brièvement les nombreux phénomenes qui imposent la croyance à la réalité des molécules ainsi que les lois générales de la cinétique et de la statique chimique, il expose la théorie des molécules activées d'Arrhénius, édiliée pour expliquer la variation très rapide de la constante de vitesse avec la température, puis la théorie qu'il a lui-même émise pour interpréter cette activation des molécules au moyen d'un processus photochimique. L'activation pouvant cependant être due, partiellement, à l'agitation thermique, il expose comment la fluorescence permet de déterminer la proportion de molécules activées par la lumière et par l'agitation moléculaire ; il montre d'ailleurs que les théories récentes modifient profondément la conception simpliste que l'on pouvait autrefois se faire de cette activation ; ce ne sont plus des chocs, au sens vulgaire, qui produisent ce phénomène, mais bien plutôt la transformation d'énergie cinétique d'une molécule en énergie d'activation d'une autre molécule située à une distance pouvant facilement atteindre une dizaine d'unités Angström. Il applique enfin les notions de désactivation cinétique à la dissociation et à certains phénomènes de catalyse; il termine par quelques indications sur les réactions par chaîne.

Ce brillant exposé, longuement applaudi. sera publié dans le *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 5 AVRIL 1933.

Présidence de M. MONDAIN-MONVAL, *Vice-Président.*

Le p_H *des terres.*

M. FRANC DE FERRIÈRE définit, d'abord la terre arable comme étant une portion de la biosphère particulièrement riche en colloïdes. Le pouvoir tampon de ces colloïdes, joint à celui de certains corps chimiques comme le carbonate de calcium, permet de définir exactement le p_H des terres.

Dans un second paragraphe, l'auteur rappelle l'importance du p_H en agriculture :

a) Action sur les phénomènes microbiens du sol ;

b) Action sur les plantes cultivées (acidophyles ou basophyles) ;

c) Action sur la végétation spontanée (élimination des mauvaises herbes nuisibles).

Venant à la détermination du p_H des sols, et après avoir présenté la trousse à réaction pour détermination rapide, qu'il a mise au point pour la Société Commerciale des Potasses d'Alsace, l'auteur signale que dans la méthode électrique à la quinhydrone appliquée aux centrifugats de terres, l'électrode en platine brillant ne donne pas immédiatement la valeur cherchée. Il y a lieu de faire des lectures successives qui tendent vers une valeur limite. Celle-ci est atteinte d'autant plus vite que la détermination précédente avait une valeur plus proche de la détermination présente. Ceci paraît dû à un phénomène de polarisation. Pour rendre le nouvel équilibre plus rapide et hâter la lecture, il suffit d'agiter l'électrode au sein du liquide.

Enfin, passant en revue de nombreuses déterminations de p_H, effectuées sur des terres provenant de diverses régions de notre empire colonial africain, l'auteur fait ressortir l'influence prédominante du *facteur climatique* sur la fixation du p_H des terres.

Les régions désertiques (Sahara, Haute Egypte), où l'évaporation prime de beaucoup la précipitation, présentent des p_H à dominante alcaline (p_H 7 à 8,5 en régions calcaires, p_H atteignant 9, 10 et même 11 en régions sodiques).

Les régions à forte pluviosité (Guinée française : précipitations atmosphériques atteignant 4 mètres d'eau par an) présentent, au contraire, des p_H fortement acides compris entre p_H 4 et p_H 5, ceci par lessivage des éléments alcalins.

Dans les régions à pluviosité moyenne (Maroc), le p_H se maintient au voisinage de la neutralité de p_H 7.

Contribution à l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose.

MM. M. Battegay et E. Hegazi exposent ce qui suit :

Les indications plutôt parcimonieuses de la littérature concernant l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose sont contradictoires. Elles se rapportent à une action effectuée sur le coton, en présence d'eau, et d'après les unes, il y aurait similitude avec l'effet produit dans les mêmes conditions par des acides minéraux qui créent une altération hydrolytique (formation d'hydrocellulose), alors que d'après les autres, l'acide sulfocyanique est, au contraire, un acide qui ménage la fibre cellulosique.

Les auteurs ont entrepris une nouvelle étude systématique du problème comprenant une comparaison avec l'acide chlorhydrique, en précisant le degré d'altération de la cellulose au moyen de l'indice de cuivre, d'après la méthode de Braidy.

Ils établissent que l'acide sulfocyanique gazeux, en l'absence de toute trace d'eau, se comporte comme le gaz chlorhydrique et qu'il est, par conséquent, sans action. Les solutions aqueuses par contre, suivant la température, la concentration, et la durée de contact, sont agissantes et altèrent nettement le coton.

A des concentrations inférieures à $n/4$, l'importance de l'altération produite par l'acide sulfocyanique se confond avec celle de l'acide chlorhydrique de même normalité. L'altération augmente avec les concentrations supérieures à $n/4$ mais elle est moins accusée pour l'acide sulfocyanique que pour l'acide chlorhydrique.

L'instabilité de l'acide sulfocyanique aqueux à des concentrations dépassant $n/1$ limite, par ailleurs, le degré d'altération maximum.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

---

séance du 17 mars 1933.

Présidence de M. A. Morel, *Président*.

La Section lyonnaise pour marquer l'importance des regrets que lui cause le décès de son ancien président M. Paul Sisley, qu'a annoncé le 10 mars à Paris M. Matignon, président de la Société Chimique de France, consacre toute la séance au rappel de l'œuvre scientifique de cet éminent chimiste coloriste, que présente M. A Morel.

Celui-ci insiste particulièrement sur le succès qu'a obtenu le Traité publié en 1896, par A. Seyewetz et P. Sisley sur la Chimie des matières colorantes artificielles, sur l'interprétation originale que Paul Sisley a donnée de l'action protectrice qu'il a découverte de la thiocarbamide vis-à-vis des altérations des tissus de soie chargés, conservés à l'obscurité, sur les synthèses des safranines

symétriques et dissymétriques qu'il a réalisées avec Barbier, sur ses expériences démontrant le parallélisme entre la fixation des colorants acides sur la soie et la formation de combinaisons moléculaires comme le picrate d'anthracène, et sur les récentes études qu'il a effectuées tant sur l'évolution des solutions des chlorures stannique et titanique et sur les hydrates et sulfures stanniques avec L. Meunier, que sur les azoïques de la tyrosine et de la fibroïne de soie d'abord avec A. Morel, puis avec son fils Jean-Paul Sisley et A. Simonnet.

M. David ajoute que l'œuvre scientifique de Paul Sisley comporte encore beaucoup de découvertes faisant l'objet de plis cachetés.

M. Henry Bertrand, fabricant de soieries à Lyon, membre du Conseil de l'Université de cette ville, exprime la reconnaissance que la Fabrique lyonnaise doit à Paul Sisley pour ses précieux conseils techniques concernant la teinture et les propriétés des textiles.

Une analyse plus complète de l'œuvre scientifique de Paul Sisley paraîtra ultérieurement dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU 28 AVRIL 1933.

Présidence de M. A. Morel, *Président.*

Extension de la méthode de condensation des cétones par les composés aminomagnésiens mixtes.

M. Colonge, poursuivant la généralisation de la méthode indiquée par V. Grignard et lui-même (*C. R.*, 1932, t. **194**, p. 929), expose les résultats que lui ont fournis des cétones appartenant à différentes séries : dans tous les cas, les cétols se forment avec de bons rendements.

En série aliphatique, la méthylisobutylcétone a donné la triméthyl-2.4.8-nonanolone-4.6, Eb_2 : 81-82°, semicarbazone F : 136°; la méthylnonylcétone conduit à la méthyl-10-héneicosanolone-10.12, masse cireuse, F : 23°; la méthyl-3-éthyl-3-pentanone-2 donne la triméthyl-3.4.7-diéthyl-3.7-nonanolone-4.6, Eb_6 : 135-136°; la méthyl-4-hexanone-3 conduit à un cétol, Eb_3 : 104-105°, qui est très probablement la triméthyl-3.5.7-nonanolone-4.6.

En série cyclanique, la cyclopentanone et la cyclohexanone ont donné respectivement la cyclopentanol-1-cyclopentanone-2', Eb_3 : 98-99°, F : 31°; oxime, F : 78°; et la cyclohexanol-1-cyclohexanone-2', Eb_5 : 116-119°, F : 56°; oxime, F : 113°.

L'acétophénone a donné la diphényl-2.4-butanolone-2.4 F : 63°. Enfin, une condensation mixte, susceptible de généralisation a été réalisée en faisant agir une mol. de benzophénone sur une mol. du dérivé bromo-magnésien de la méthylaniline, puis en traitant le complexe ainsi obtenu par une mol. de pinacoline; dans ces conditions, on a obtenu la diméthyl-2.4-diphényl-1.1-pentanolone-1.3, F : 102°.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1932

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DELÉPINE, THESMAR, ÉTIENNE,

JOLIBOIS, rapporteur,

MATIGNON, président, et DELABY, secrétaire général.

MESSIEURS,

Les comptes de l'Exercice 1932 se traduisent par un excédent de de 20.632 fr. 90 des dépenses sur les recettes. Bien que se soldant par un déficit, la situation financière de la Société chimique de France ne s'est pas aggravée depuis l'an passé.

Conformément à une tradition déjà ancienne, la classe 87 A. de l'Exposition coloniale, sur l'initiative de notre ancien Président, M. Camille Poulenc, a bien voulu nous faire attribuer une subvention extraordinaire de 25.000 francs; nous pouvons ainsi équilibrer le budget en y employant une somme qui, à une époque prospère, aurait dû être inscrite intégralement à nos réserves aliénables.

C'est grâce à la prudence avec laquelle les dépenses ont été engagées, que la crise économique qui sévit actuellement n'a pas davantage aggravé l'état de nos finances. Mais il convient d'ajouter que ces économies forcées nuisent au développement de la Société, car elles sont spécialement affectées à la publication du *Bulletin*, notre organe essentiel. Aussi convient-il dans l'avenir de faire appel d'une manière urgente aux grandes organisations qui doivent leur prospérité directement ou indirectement à la Chimie. Nous sommes persuadés que notre appel ne sera pas adressé vainement et que nos donateurs, reconnaissants des services que leur a rendus la Science, comprendront qu'en nous aidant, ils en escomptent de nouveaux.

Recettes. — Le total des recettes s'élève à 533.272 fr. 81 au lieu de 517.954 fr. 65 en 1931.

Droits d'entrée et cotisations. — Les cotisations et droits d'entrée s'élèvent cette année à 168.977 fr. 60 au lieu de 162.104 fr. 55 en 1931. Cette légère augmentation ne semble pas devoir être durable, car dans un grand nombre de pays sévèrement atteints par la crise économique la rentrée des cotisations s'effectue avec peine.

Rentes sur l'Etat et intérêts des comptes courants. — Par suite d'une trésorerie moins aisée que celle des années précédentes, l'intérêt de nos comptes courants a fléchi et s'est élevé seulement à 536 fr. 90 au lieu de 2.260 fr. 36 l'année précédente.

Compte du Bulletin. — Le compte du *Bulletin* s'élève à 298.552 fr. 05 au lieu de 302.409 fr. 89, en très légère diminution sur l'année précédente. La différence provient d'un fléchissement sur le nombre des abonnements qui se traduit par une diminution de recettes de 3.431 fr. 94.

Recettes extraordinaires. — Nous avons reçu cette année une somme supplémentaire de 20.000 francs qui a été employée à sa destination, c'est-à-dire à la rédaction des extraits.

Dépenses. — Les dépenses s'élèvent cette année à 553.905 fr. 71 au lieu de 614.650 francs en 1931. Cette diminution importante que nous avons obtenue par la compression du compte du *Bulletin* fait apparaître une réduction regrettable de notre activité ainsi que l'on peut s'en rendre compte par les chiffres comparés de 1931 et de 1932.

	1931	1932
Impression du bulletin............	326 987,05	282 923,75
dont pour documentation........	176 702,30	116 986, »
pour table annuelle........	32 129,15	34 005,35

Fonds réservés pour affectations spéciales. — Suivant l'usage, nous avons réservé 25.000 francs pour la table décennale. La publication achevée des tables 1917-1926 a épuisé notre réserve spéciale et notre situation correspond pour ce chapitre à un actif de 24.069 fr. 80.

Les réserves relatives aux prix sont restées sensiblement les mêmes.

Pour faire face au déficit de l'exercice 1932 nous avons prélevé sur notre réserve une somme de 20.632 fr. 90; c'est pourquoi la somme de 25.000 francs qui nous a été allouée par le Comité des expositions va se trouver ramenée en réalité à 4.367 fr. 10. Notre fonds pour affectations spéciales se trouve donc maintenant réduit à 16.334 fr. 86 en ce qui concerne les sommes susceptibles d'être employées à des buts non désignés à l'avance.

Budget prévisionnel. — Ce budget a été très peu modifié en tenant compte des dépenses de l'année 1932 et, autant que possible, des événements économiques dont la prévision est bien aléatoire

Le budget prévisionnel des dépenses a été légèrement augmenté par suite d'un relèvement indispensable des appointements des agents.

Nous vous prions, Messieurs et chers Collègues, de bien vouloir accepter les conclusions du présent rapport.

Nous vous demandons également de vous associer à nous pour exprimer toute notre reconnaissance à M. Bouchonnet, notre trésorier, qui avec un inlassable dévouement, exerce ses délicates fonctions pour le plus grand bien de la Société chimique de France.

Le rapporteur,
Pierre Jolibois.

COMPTES DE L'EXERCICE 1932

Recettes ordinaires.

		fr.
Cotisations et droits d'entrée		168 977 60
Rentes sur l'Etat..........................		45 206 22
Intérêts des comptes courants		536 94

Compte du Bulletin :

Annonces...........................	6 205 »	
Abonnements	105 335 20	
Ventes d'années et numéros divers..	11 011 85	
Subvention pour extraits	96 250 »	
(à percevoir).....................	57 750 »	
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques	22 000 »	
		298 552 05

Recettes extraordinaires.

Subvention extraordinaire pour extraits..................................	20 000 »
Total des recettes	533 272 81

DÉPENSES

	fr. c.	
Indemnité du Secrétaire général...........	3 000 »	
— Trésorier..................	1 200 »	
Appointements des Agents	9 440 »	
— du Bibliothécaire..........	2 400 »	
Loyer....	6 041 50	
Service de la salle........................	760 »	
Contributions et assurances...............	1 107 55	
Gratifications diverses....................	1 025 »	
Impressions diverses	4 431 75	
Cotisation pour la Fédération nationale de Chimie................................	750 »	
Droits de garde des titres.................	994 40	
Divers	1 138 20	
Rachat de collections.....................	1 618 »	
Conférences et réunions annuelles........	2 450 »	
Factures Antoine non réglées par M. Mouly.	1 262 »	
Frais de recouvrement, et correspondance.	6 408 40	
		44 026 80
Réserves pour prix Adrian...............	2 000 »	
— — Schutzenberger.......	166 65	
— — Leblanc	250 »	
— — Ancel	600 »	
Fondation Friedel........................	6 101 »	
		9 117 65
	A reporter	53 144 45

			fr. c.
Report			53 144 45
Compte du Bulletin :			
Impression du *Bulletin* (factures Dupont)		282 923 75	
(Dont 116 908 fr. 95 pour documentation et 34 005 fr. 35 pour table annuelle.)			
Factures papier		50 237 35	
Frais d'expédition du Bulletin :			
Facture Dupont	18 739 76		
— Masson	14 241 20		
		32 980 96	
Abonnements aux périodiques		9 757 50	
			375 899 56
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction	6 000 »		
Rubrique Chimie Biologique	5 000 »		
Bulletin (documentation)	58 941 70		
Tables annuelles	19 920 »		
		99 861 70	
Annuité pour table décennale		25 000 »	
			124 861 70
Total des dépenses			553 905 71
Excédent de dépenses			20 632 90
Total des recettes			533 272 81

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1931.	1932.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1932.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1932.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1917-1926	156 686 35	63 456 »	196 072 55	24 069 80
Réserve pour Bibliothèque	12 557 80	» »	» »	12 557 80
— Prix Schutzenberger	499 95	166 65	500 »	166 60
— — Adrian	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — Ancel	1 335 02	600 »	500 »	1 435 02
— — Leblanc	500 »	250 »	500 »	250 »
— — Le Bel	10 000 »	» »	» »	10 000 »
Fondation Friedel	» »	6 101 »	» »	6 101 »
Rachats de cotisations	21 425 11	» »	Achat de rente 20 680 »	745 11
Comité des Industries chimiques.	5 866 76	» »	» »	5 866 76
Classe 87 A. de l'Exposition Coloniale		25 000 »	20 632 90	4 367 10
	210 370 99	97 573 65	239 885 45	67 159 19
Subvention pour extraits, non perçue				57 750 »
				9 409 19

En caisse au 31 décembre 1931 :

Crédit Municipal	3 753 40
C. N. E. P	3 714 80
Compte Chèques Postaux ...	1 225 70
Caisse	715 29
	9 409 19

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1933

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	160 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.	45 000	»
Abonnements Masson	100 000	»
Annonces	5 000	»
Subventions	150 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	10 000	»
Subvention de la Caisse des Recherches	22 000	»
Total des recettes	492 000	»

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
— Trésorier	1 200	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Indemnité du Chef de rubrique de Chimie biologique.	3 000	»
Secrétariat de la rédaction	8 000	»
Appointements des Agents	12 000	»
— du Bibliothécaire	2 400	»
Loyer	6 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	1 500	»
Conférences	10 000	»
Gratifications diverses	1 500	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	4 000	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	10 000	»
Droits de garde des titres	1 000	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	800	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
— Ancel	500	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Publication du *Bulletin* et de ses tables	403 933	35
Total des dépenses	492 000	»

A. — Compte rendu du fonctionnement de la Fondation LE BEL pendant l'année 1932.

(Approuvé par le Conseil de Direction, le 9 janvier 1933).

I. *Organisation.*

Tontes les formalités administratives ont été terminées par les soins de Me Blanchet en janvier 1932. A partir de cette époque, l'annuité de 80.000 fr. prescrite par le Testateur a été versée régulièrement.

La conversion des titres industriels constituant l'actif de la succession Le Bel ont été, par décision du Conseil de la Société chimique, convertis pour la plupart en rentes françaises 5 0/0 1920 et 4 0/0 1918 ; le revenu assuré dépasse 100.000 fr. de sorte que l'annuité de 80.000 fr. et les rentes viagères prescrites par le Testateur sont largement couvertes.

L'aménagement des Laboratoires et des locaux utilisés pour le logement du personnel avait été achevé fin octobre 1931 et dès cette époque des travailleurs ont commencé à effectuer les recherches prescrites par Le Bel.

Des subventions supplémentaires ont permis de continuer à installer de nouvelles salles de travail, et à accroître ainsi les moyens d'action de la Fondation.

II. *Compte rendu financier.*

L'exercice écoulé a permis d'établir que l'annuité de 80.000 fr. pouvait suffire au fonctionnement normal de la Fondation : les recettes extraordinaires ont pu ainsi être affectées à des améliorations.

Le tableau ci-dessous montre que les prévisions budgétaires ont été, l'une dans l'autre, sensiblement réalisées.

Les recettes de l'exercice 1932 comprennent outre l'annuité de 80.000 fr., le solde de l'exercice 1931, le produit de la vente (autorisée par le Conseil de la Société chimique) du mobilier particulier de Le Bel (chambre à coucher) et des dons anonymes s'élevant à 15.000 francs.

Ces dons ont été faits en principe pour permettre de développer les moyens de travail, aux seules conditions de rester strictement anonymes et de ne pas venir en déduction de l'annuité régiementaire.

Le total des recettes s'élève à 95.878 fr. 30.

Les dépenses dont on trouvera ci-joint le résumé, s'élèvent à 93.819 fr. 55. L'exercice 1932 se solde donc par un reliquat disponible de 2.058 fr. 75.

Bilan de l'exercice 1932.

Recettes		Dépenses	
Annuité	80 000 »	Dépenses courantes	75 470 25
Solde au 1er janvier 1932	109 95	Aménagements	18 349 30
Vente de mobilier	768 35	Solde au 31 décembre 1932	2 058 75
Dons anonymes	15 000 »		
Total	95 878 30	Total	95 878 30

Le Compte *Dépenses courantes* est détaillé dans le tableau suivant :

	Budget prévisionnel	Dépenses courantes
Impôts	10 000 »	10.823.55
Assurances	1 000 »	926 05
Entretien	6 000 »	8 978 30
Personnel	26 100 »	26 850 »
Chauffage	5 000 »	4 170 50
Electricité	3 500 »	2 093 90
Gaz	3 000 »	4 113 50
Eau	1 000 »	1 721 »
Matériel	5 000 »	4 978 90
Produits chimiques	8 000 »	5 815 35
Abonnts, impression, frais divers	4 000 »	4 999 20
Imprévu	7 400 »	»
Total	80 000 »	75 470 25

III. *Administration et personnel.*

Le Conseil de Direction (M. Cotton, Président; M. Matignon et M. Freundler) s'est réuni régulièrement pour l'examen des questions importantes. Il a subi en fin d'année une modification dans sa composition; M. Freundler ayant donné sa démission, le Conseil de la Société chimique a désigné pour le remplacer, M. Duclaux; conformément au droit qui lui a été réservé par le codicille du testament, M. Freundler continuera, sous le contrôle du Conseil de Direction, à assurer jusqu'à nouvel ordre, la gestion administrative, financière et scientifique de la Fondation, dans les conditions prescrites au testament.

Mme Guaisnet-Pilaud, licenciée ès sciences, nommée Assistant pour une période d'essai d'une année, a été confirmée dans cette fonction à la date du 1er octobre 1932 pour une nouvelle période de 3 ans, avec les mêmes prérogatives (logement) et les mêmes obligations. Par suite de circonstances nouvelles, elle consacrera dorénavant tout son temps à la direction des travailleurs, aux enseignements techniques spéciaux (cristallographie, spectrogra-

phie, histologie) et aux recherches relatives au programme de travail prescrit par Le Bel.

M. Le Mao, garçon de laboratoire, a continué à effectuer son service d'une façon satisfaisante dans les mêmes conditions que précédemment.

Un nouveau concierge a été engagé ; il entrera en fonctions le 1er avril 1933.

IV. *Aménagement des laboratoires.*

Les travaux d'aménagement poursuivis en 1932 sont les suivants :

1° Installation d'une nouvelle paillasse double dans le Laboratoire de chimie (1er étage), permettant ainsi de prendre quatre travailleurs au lieu de deux (travail effectué par la maison Flicoteaux);

2° Installation d'un grand évier dans la pièce servant de réserve de matériel, qui peut être ainsi utilisée comme laverie (maison Flicoteaux);

3° Amélioration de l'éclairage de l'entrée de l'immeuble (maison Clémençon);

4° Augmentation du rayonnage de la bibliothèque ;

5° Remise en état des pièces disponibles du 4e étage et de la pièce sur cour affectée au concierge. Ces deux derniers aménagements ont été effectués par le garçon, M. Le Mao.

V. *Travaux et publications.*

Toutes les recherches poursuivies en 1932, sauf une, ont trait à l'étude de l'isomérie des composés azotés organiques.

Mlle B. Tchoubar (S.P.C.N., Chimie générale, Minéralogie), a présenté en juillet dernier pour l'obtention du diplôme d'études supérieures à la Faculté des Sciences (mention très bien), un travail relatif à la préparation des amines aromatiques tertiaires et à leur combinaison avec l'éther iodacétique.

Mlle M. Chaleil (S.P.C.N. Chimie biologique, Physiologie générale) a entrepris (le travail se poursuit actuellement au P.C.N. dans le laboratoire de M. Freundler) des recherches analogues dans la série alicyclique.

Mme Guaisnet-Pilaud a repris l'étude des bétaïnes obtenues en traitant par l'oxyde d'argent les iodures quaternaires normaux résultant de la combinaison de l'iodacétate d'éthyle avec les amines tertiaires. Dans une note publiée récemment aux Comptes-Rendus, elle a établi, dans le cas de la phénylméthyléthylbétaïne, l'existence de deux formes stéréo-isomériques, confirmant ainsi l'existence de cette isomérie géométrique dont le principe avait été énoncé par Le Bel, mais dont la réalité avait été mise en doute par d'autres auteurs.

M. Freundler et Mme Guaisnet-Pilaud ont achevé un travail antérieur relatif à l'étalonnage de chloruration des eaux de mer méditerranéennes. (Mémoire publié par la Station de Salammbo). Ils ont signalé quelques particularités intéressantes de la montée lente et spontanée du titre en halogènes des eaux de mer de profondeur.

M. Freundler a rédigé, avec les conseils de M. Cotton, une notice sur la Fondation Le Bel ; celle-ci vient de paraître dans la *Revue Générale des Sciences* (n° du 31 décembre 1932).

VI. *Enseignements techniques complémentaires.*

Histologie. — Quelques séances techniques ont eu lieu au début de l'année sous la direction de M. Grollier, aide technicien de M. Herrenschmidt, chef de laboratoire à l'hôpital Cochin, puis sous celle de M. Parat, chef de travaux de M. le Pr Wintrebert (laboratoire d'anatomie comparée de la Sorbonne).

Ces séances ont été suivies par quelques anciens élèves du P. C. N., médecins ou naturalistes, qui ont appris d'une part les techniques de fixation, inclusion, coupe, montage et colorations, et, auxquels, d'autre part, on a enseigné les éléments de l'examen cytologique des tissus. Elles ont été complétées par une ou deux séances qui ont eu lieu dans les laboratoires de l'hôpital Cochin et de la Sorbonne (anatomie comparée).

Spectrographie. — Sous la direction de Mme Guaisnet-Pilaud qui avait fait antérieurement un stage à l'Institut d'Optique, une quarantaine d'élèves du P. C. N. et S. P. C. N. ont appris à faire des spectrogrammes d'arc simples à l'aide d'un appareil Féry, petit modèle. Ces exercices ont eu lieu au P. C. N. (laboratoire de M. Freundler), la Fondation ne disposant pas encore du courant continu.

Visite des laboratoires. — Plus d'une centaine d'élèves du P.C.N. et S.P.C.N. sont venus visiter par petits groupes, les laboratoires de la Fondation. Certains d'entre eux ont pu y travailler d'une façon intermittente.

B. — Programme pour l'année 1933.

Recherches :

Mme Guaisnet-Pilaud, tout en continuant à assurer l'enseignement technique de la spectrographie et de l'histologie végétale, poursuit ses recherches sur l'isomérie des composés azotés et les phénomènes rythmiques qui ont conduit à la démonstration de cette isomérie. Elle complétera l'étude chimique de ces phénomènes par l'étude cristallographique et physique (biréfringence magnétique) des isomères et de leurs transformations.

Mlle Brûlé (S.P.C.N.) a repris la question du dédoublement des sels de méthyléthylpropylisobutylammonium affirmé par Le Bel,

mais mis en doute à la suite des travaux de Marckwald et de Pope. Elle s'occupera ensuite de l'étude du pourpre d'étain qui apparaît spontanément à la lumière dans les solutions de bétaïnes préparées avec l'oxyde d'argent et les iodures quaternaires dérivés de l'éther iodacétique (recherches prescrites par Le Bel).

Mlle Salaun (S.P.C.N.) s'occupe de la préparation des bases tertiaires alicycliques mixtes qui ne peut être réalisée par combinaison des cyclohexanes halogénés avec les amines secondaires grasses : cette réaction donne en effet un produit d'addition métastable qui évolue ensuite dans le sens : cyclohexène + iodhydrate d'amine secondaire grasse, et qui semble constituer une sorte d'isomère dynamique de l'iodhydrate de dialcoylcyclohexylamine. Mlle Salaun reprendra ultérieurement la question de l'iode dissimulé des algues (recherches prescrites par Le Bel).

Mlle Desvoyon (P.C.N.) va s'attacher à poursuivre l'étude du rubidium et en particulier du fractionnement des sels de rubidium de Stassfurt et des Laminaires, à l'état de combinaisons complexes (iodostannites, silicotunsgtates). (Recherches prescrites par Le Bel.)

Mlle Boucq (S.P.C.N.) effectue sous la direction de M. le Pr Blaringhem, des recherches chimiques et histologiques sur le carotène, sa répartition, et son influence sur les phénomènes de germination.

Ces quatre travailleurs consacrent en moyenne quatre jours par semaine à leurs recherches, et préparent en même temps un Certificat d'Etudes supérieures (Chimie biologique, Physiologie, Minéralogie ou Botanique).

Enseignement :

Les séances techniques d'histologie ont repris dans les mêmes conditions que l'an dernier.

L'enseignement technique de la spectrographie aura lieu, à partir d'avril, au P. C. N.

Des démonstrations techniques bactériologiques sont prévues pour le 2e semestre.

Les visites des Laboratoires continuent à avoir lieu régulièrement.

C. — Projets d'aménagement.

Deux pièces disponibles au 2e étage sont en voie d'aménagement pour poursuivre l'étude bactériologique des questions prescrites par Le Bel (activation par les moisissures, assimilation de l'azote par certaines algues).

Une subvention de 3000 fr. accordée récemment par la Caisse des Recherches Scientifiques, grâce à l'intervention de M. le Pr Lacroix, permettra l'achat d'une partie du matériel nécessaire.

D. — Budget prévisionnel pour l'exercice 1933.

Impôts	11 000 »
Entretien de l'immeuble	2 000 »
Assurances	1 000 »
Personnel	37 600 »
Chauffage	4 000 »
Electricité	2 500 »
Gaz	4 000 »
Eau de source	2 000 »
Laboratoires : Matériel	5 000 »
Produits chimiques	5 500 »
Abonnements, impressions, etc.	4 000 »
Divers et imprévu	1 400 »
Total	80 000 »

Ce projet du budget s'écarte fort peu du budget prévisionnel que Le Bel avait mentionné à titre indicatif, dans ses instructions particulières :

Impôts et entretien	12 000 »
Personnel	38 800 »
Laboratoires (y compris chauffage, gaz, électricité, etc.)	19 200 »
Solde pour imprévu et divers	10 000 »
Total	80 000 »

FONDATION LE BEL

Balance des comptes — Exercice 1932.

Recettes.

En caisse au 1.1.1932.

Somme laissée par M. Delépine (Intérêts)	12.055,60
A la Banque de France	
Intérêts annuels de :	
100 actions Suez	52.788,40
10 actions Banque de France	2.500 »
22 actions Liévin	139,34
Chez Lehideux	
Intérêts annuels de :	
19 actions Suez	10.039,22
3 actions jouissance Suez	1.368,18
370 actions Lens	4.366 »
450 actions Liévin	2.252,25
25 actions Dourges	i.206.25
172 actions Maries	1.733,76
100 actions Vicoigne	2.219,75
40 actions Pechiney	1.544,40
Intérêts Hypothèque Maury (2e semestre)	1.398,60
TOTAL DES RECETTES	93.611,75

Dépenses.

Versement annuel à la Fondation Le Bel	80.000 »
Rente annuelle Mme Frétin	2.000 »
— — M. Matout	2.000 »
Impôts des Eyzies	343,80
Frais de banque :	
(Conversions, droits de garde des titres, agios)	3.293,55
TOTAL DES DÉPENSES	87.637,35
Excédent des Recettes	5.974,40
TOTAL ÉGAL	93.611,75

Capital réservé (somme laissée en banque par M. Delépine) 25.354,15

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 51. — Fours électriques à éléments démontables et interchangeables; par Maurice BILLY et Félix TROMBE.

1.2.1933.

Les fours électriques de laboratoire présentent en général des difficultés de démontage qui obligent à interrompre complètement les expériences en cas de rupture du fil résistant; cette rupture entraîne, d'autre part, la mise hors service de la totalité de la résistance chauffante.

Les fours électriques comprennent également des pièces métalliques intérieures et extérieures presque toujours exposées à un chauffage trop intense qui favorise leur oxydation.

Nous avons cherché à réaliser des fours entièrement démontables, pourvus d'éléments chauffants qui peuvent être remplacés pendant l'opération.

L'absence de toute cage ou revêtement métallique assure à ces fours dans l'atmosphère presque toujours agressive d'un laboratoire une durée plus longue.

Les fours que nous avons réalisés sont constitués de denx parties bien distinctes.

a) Les éléments *chauffants* amovibles en terre réfractaire dense aussi solide que possible supportent un enroulement de fil de nichrôme.

b) Les pièces calorifuges en terre poreuse, légère dont la conductibilité calorifique est beaucoup plus faible que celle des éléments chauffants. Ces derniers ont été construits sous deux formes principales :

1° Des gouttières rainurées ou non (*fig.* 1) supportent comme l'indique la figure un enroulement parallèle à leur axe soit à l'intérieur de leur courbure, soit sur les deux faces;

2° Des plaques (*fig.* 2) présentent les mêmes caractéristiques d'enroulement que les gouttiéres.

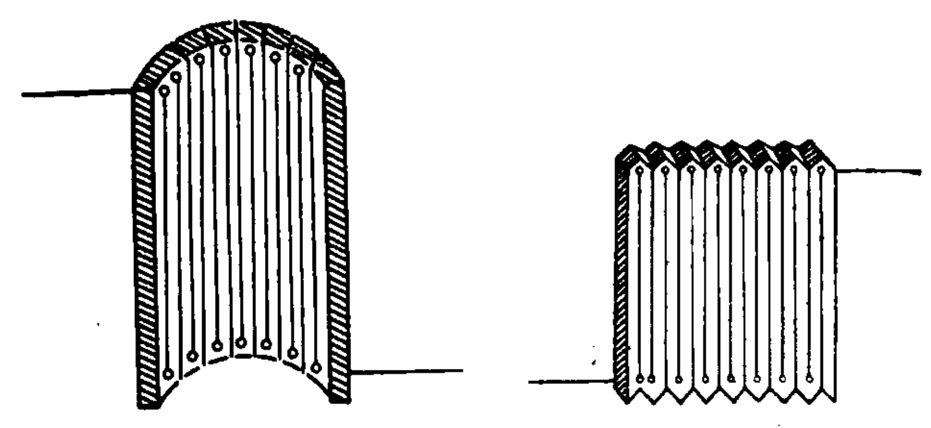


Fig. 1 et 2.

Le fil *chauffant* est en différentes variétés de nickel chrôme suivant les températures que l'on désire atteindre (pour les températures atteignant 1200°, les variétés de fil employées sont le chromel A de Hoskins ou le RNC.3 d'Imphy).

Les pièces calorifuges moulées sont disposées et sectionnées de façon à permettre un démontage très rapide des fours; la matière réfractaire qui les constitue est une pâte d'argile et de matière organique rendue poreuse à la cuisson, ou du kieselguhr aggloméré; les parties qui se trouvent à l'extérieur sont recouvertes d'un émail imperméable et fondu à la cuisson, qui donne à la surface des pièces calorifuges une plus grande résistance au choc et un aspect uniforme agréable.

Fours à tubes chauffants.

Leurs éléments chauffants, dont nous avons donné la description sommaire sont en forme de gouttière (*fig*. 1); les encoches pratiquées à leurs extrémités sont décalées d'une demi dent, de façon à permettre l'emboîtement des pièces les unes au bout des autres (*fig*. 3).

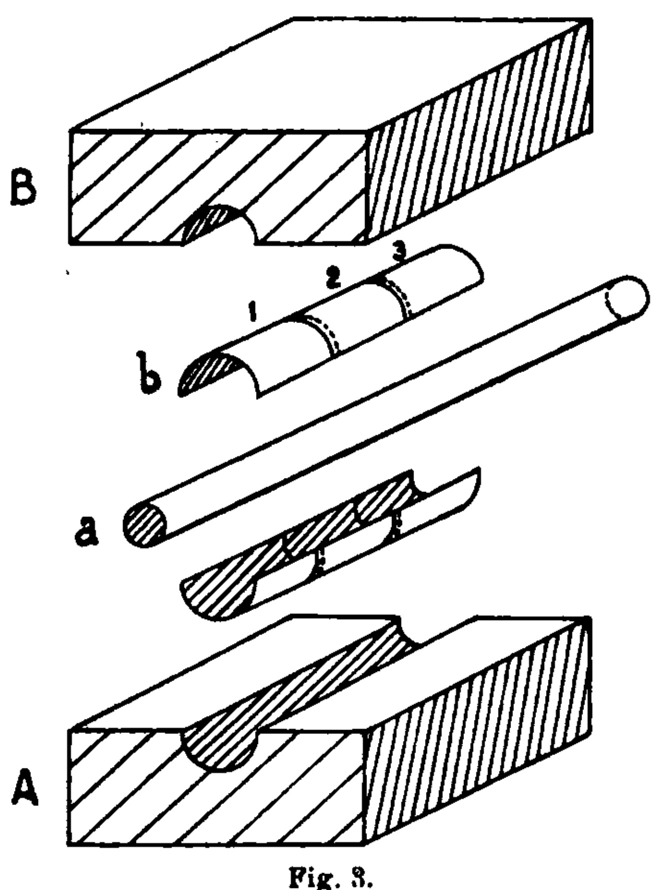


Fig. 3.

Dans le four utilisé dans la plupart des essais, nous avons prévu trois pièces chauffantes successives, enveloppant de chaque côté le tube à expériences; chaque paire d'éléments chauffants ($a + b$) recevant une alimentation électrique séparée; ce four aura donc trois parties chauffantes indépendantes.

L'addition de plusieurs fours de ce genre à la suite des autres sur le même tube permettrait de réaliser 3, 6, 9, etc. chauffages et nous envisageons de cette façon la réalisation d'un four à combustion chauffé électriquement.

Les pièces calorifuges du four à tube sont représentées par A et B (*fig.* 3), le sectionnement du four dans sa partie médiane en permet le démontage très rapide sans pour cela séparer les appareils reliés au tube chauffé.

Les fils d'amenée et de départ du courant sortent latéralement du four par des encoches pratiquées dans les pièces calorifuges; la jonction du fil de nickel-chrôme et du fil de cuivre est faite à l'extérieur du four, ce qui limite son échauffement.

Il est à remarquer que le même modèle d'élément sert à réaliser la partie (*a*) inférieure et la partie (*b*) supérieure de la gouttière chauffante, les connexions se trouvant de ce fait disposées en diagonale.

Four à moufle.

Le moufle M en terre réfractaire est très mince et assure une bonne transmission calorifique. Il repose sur une plaque chauffante plate (*a*) du type décrit (*fig.* 2) et supporte sur ses trois autres faces latérales trois pièces chauffantes (*b*, *c*, *d*) également du même type.

Les pièces calorifuges sont sectionnées et emboîtées comme l'indique la figure 4. La pièce de base (A) dépasse en réalité en avant de l'entrée du moufle pour supporter une fermeture en terre réfractaire qui n'est pas figurée ici.

Le sectionnement des pièces chauffantes nous a conduit à réaliser soit le chauffage simultané des quatre éléments *a*, *b*, c, *d*, soit seulement celui de l'un ou de plusieurs d'entre eux (par exemple la partie supérieure) ce qui permet d'opérer avec plus de rapidité et de sécurité (évaporations et incinérations sans projection en évitant de chauffer le fond des capsules).

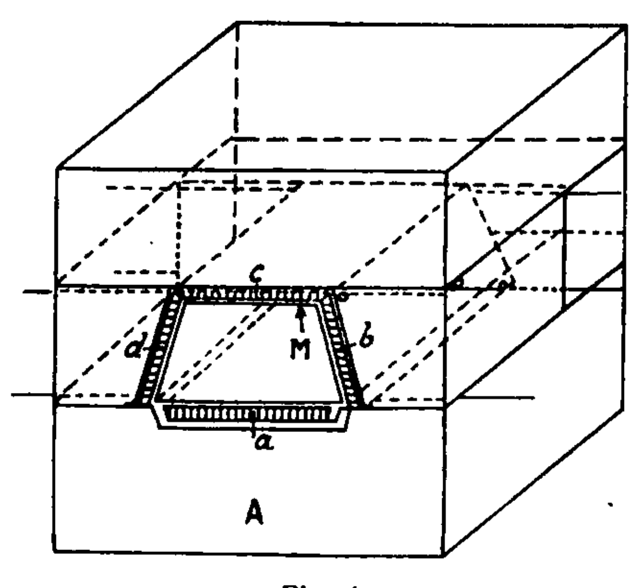


Fig. 4.

Plaques chauffantes.

Les éléments chauffants plats (*fig.* 2) disposés les uns à côté des autres permettent de réaliser des surfaces chauffantes de toutes les formes. Nous les avons utilisés pour le chauffage de ballons dans le cas d'opérations de très longue durée (stabilisation de coton poudre, appareils producteur d'acide chlorhydrique, etc.).

Montage électrique des fours.

La forme particulière des éléments chauffants nous a conduit à limiter leur longueur dans le sens de l'enroulement du fil chauffant pour éviter le contact des fils voisins au moment du chauffage (dilatation à haute température).

Nous avons ainsi multiplié le nombre des éléments chauffants et par conséquent augmenté le nombre de réglages possibles pour une même surface de chauffage.

Nous donnons ici pour le four à tube à trois chauffages le schéma du montage vu en plan.

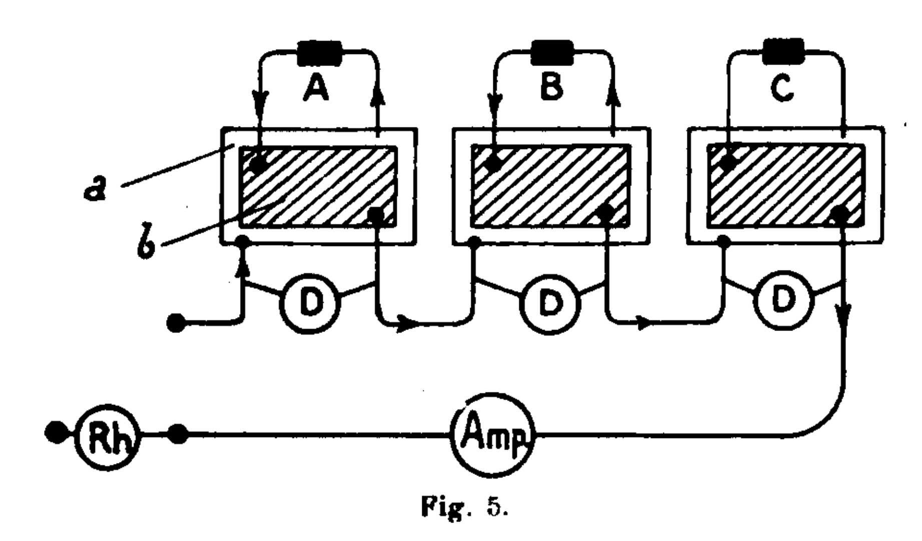


Fig. 5.

Les boutons (D) permettent de mettre hors circuit la paire d'éléments inférieur et supérieur, *a* et *b* en A, B ou C, le Rhéostat Rh. permet d'absorber les différences de tension résultant de ces mises hors circuit.

Comme cela a été dit un dispositif analogue permet d'obtenir dans le four à moufle, la mise hors circuit de une ou plusieurs de ces plaques chauffantes.

Rhéostat de réglage de fours.

La mise hors circuit d'éléments successifs dans le four oblige à réaliser un rhéostat susceptible de compenser sans tâtonnement, la valeur de la résistance des éléments éliminés.

Nous nous sommes arrêtés au type suivant dont le principe est bien connu (*fig.* 6).

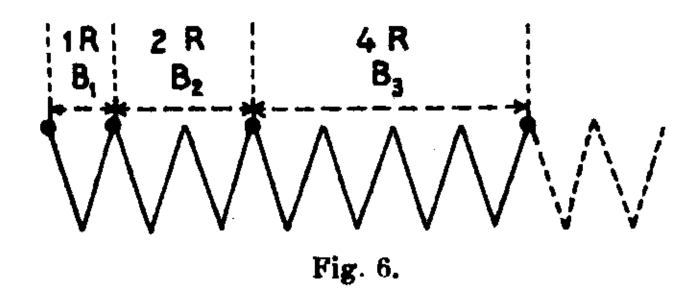


Fig. 6.

Des interrupteurs B_1, B_2, B_3, etc., permettent de mettre hors circuit des spires de valeurs 1 R, 2 R, 4 R, etc. On peut ainsi régler par unité de R. le total des valeurs : $1 + 2 + 4 +$, etc., du rhéostat. Si l'on prend R. égal à une fraction simple d'un des éléments chauffants il est alors possible de le remplacer dans le rhéostat par une résistance équivalente. En outre de sa fidélité et de l'indication immédiate qu'il donne de la valeur des résistances en circuit, ce rhéostat permet à encombrement d'appareil égal, d'utiliser de beaucoup plus fortes intensités que le rhéostat à curseur.

Caractéristiques des fours.

Pour un four à tube de 25 cm. de chauffage ; 28 mm. de diamètre intérieur de tube, nous avons indiqué la montée de température par la courbe (*fig.* 7). Le fil employé est du fil chromel de 9/10 de millimètre (environ 7,50 mètres).

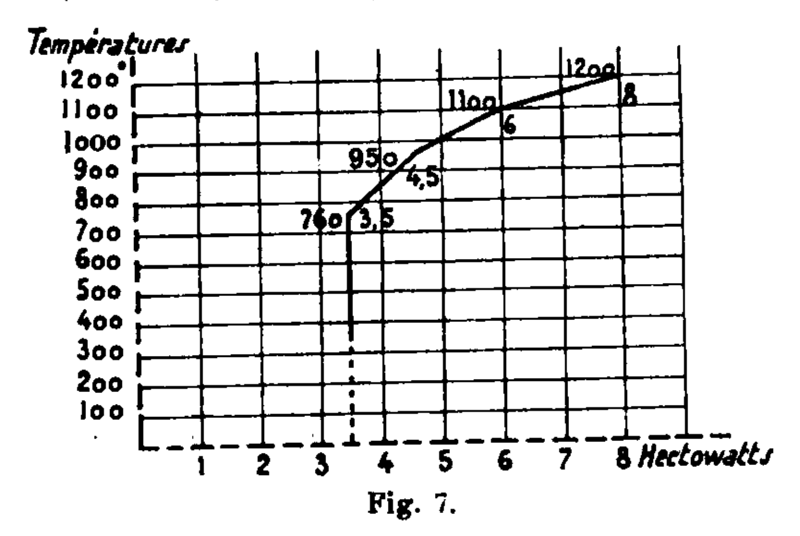


Fig. 7.

La courbe de répartition de température permet de connaître en chaque point du four la température *t* pour une température centrale T ; elle permet surtout de déterminer la zone de temp. constante (marquée en striée) que l'on peut espérer obtenir dans un four fonctionnant en tube ouvert (*fig.* 8).

L'épaisseur du calorifuge est d'environ 75 mm.

Le four à moufle indique une consommation d'environ 800 watts pour une capacité de 500 cm³ portée à 1150°.

Il serait possible en utilisant des fils de section plus importante d'élever la température maximum de fonctionnement des fours

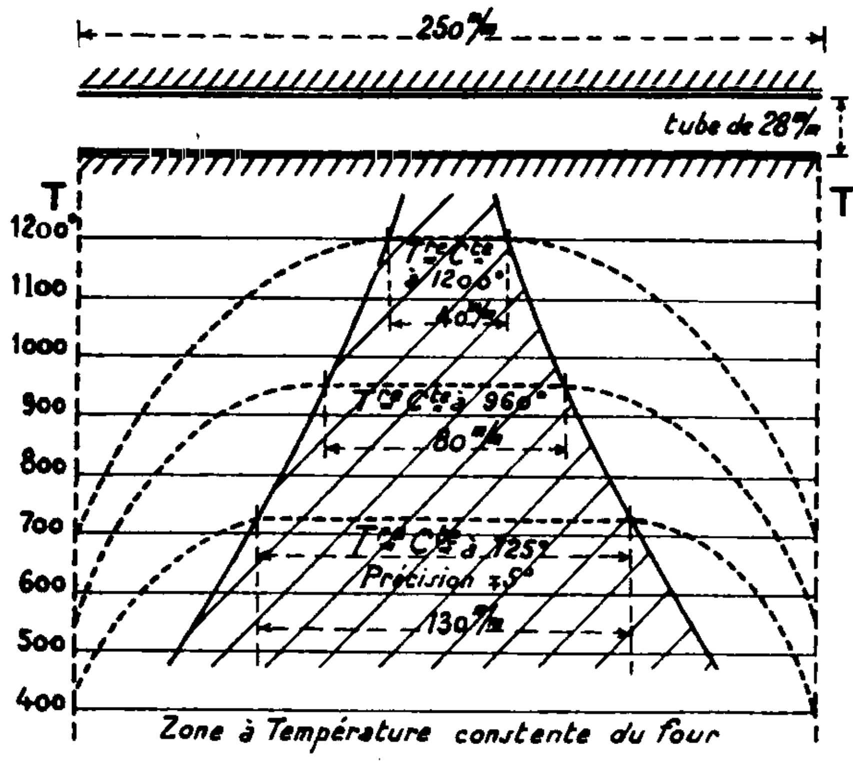


Fig. 8.

jusqu'à 1300°. Ou peut disposer à la suite d'autres éléménts chauffants.

En résumé nous avons réalisé de la façon la plus simple et économique différents types de fours démontables à pièces interchangeables susceptibles de rendre plus pratique et plus courante, l'utilisation à haute et basse température du chauffage électrique au laboratoire.

Nous remercions vivement, Monsieur Jacques Descans pour l'aide qu'il nous a apportée dans nos premiers essais.

(Institut de Chimie,
Laboratoire des hautes températures du Pr G. Urbain.)

N° 52. — La synthèse de l'alanine par la levure au cours de la fermentation alcoolique; par Claude FROMAGEOT et Pierre DESNUELLES.

(16.2.1933.)

La formation de *l*-(—) alanine par réduction phytochimique du système acide pyruvique + ammoniaque est mise en évidence, au cours de la fermentation alcoolique dans des conditions convenables. L'alanine ainsi produite est isolée sous forme de son dérivé β-naphtalènesulfonylalanine. Le rendement de l'opération est extrêmement variable selon les races de levures auxquelles on s'adresse.

Le fait que les levures vivent et se développent avec, comme source de carbone, une substance relativement simple comme le glucose, tous les autres éléments existant dans le milieu de culture sous forme minérale, montre que ces levures sont capables de faire la synthèse des nombreuses substances qui les constituent uniquement à partir de la molécule de glucose, des produits résultant de la dégradation de cette molécule, et des éléments minéraux existant dans le milieu.

Nous avons cherché ici à mettre en évidence la synthèse de l'une des substances à la fois les plus simples et les plus importantes, l'*alanine*, au cours du métabolisme de la levure.

Les travaux de Aubel (1) étendant à l'acide pyruvique les résultats précédemment obtenus par Knoop et Oesterlein (2) avec d'autres acides α-cétoniques, ont montré que l'alanine prenait facilement naissance par réduction (au moyen de noir de platine) du système acide pyruvique + ammoniaque.

D'autre part, Embden (3) a réussi la production biologique de l'alanine en faisant circuler dans le foie du chien un mélange acide pyruvique + ammoniaque ; ces résultats sont d'ailleurs en accord avec les considérations théoriques de Wurmser (4) sur la thermodynamique du système glucose + ac. pyruvique + ammoniaque = $CO^2 + H^2O$ + alanine.

Mais jusqu'ici la synthèse biochimique de l'alanine n'avait pas encore été mise en évidence chez les microorganismes ; nous avons réalisé ici la synthèse de l'alanine par la levure, au cours de la fermentation alcoolique, à partir du système acide pyruvique + NH^3 ; et nous pensons, puisque l'acide pyruvique est l'un des produits du métabolisme de la levure, que cette synthèse a lieu normalement au cours du développement de la cellule de levure.

Il convient de remarquer dès maintenant que l'acide pyruvique prenant naissance ou introduit artificiellement dans un milieu de fermentation, peut subir, *a priori*, plusieurs destins : il peut être purement et simplement décarboxylé ; il peut être réduit en acide lactique ; il peut être réduit, en bloquant l'ammoniaque, en alanine. Mais l'alanine, éventuellement formée par ce mécanisme, peut à son tour disparaître sous l'action de la levure : soit que celle-ci la transforme ultérieurement en alcool éthylique selon la réaction étudiée par Ehrlich, soit qu'elle l'utilise pour l'édification de sa propre substance.

Aussi, pour pouvoir mettre en évidence la formation d'alanine, avons-nous cherché à provoquer l'accumulation de cette substance dans le milieu. Pour ce faire, nous avons dû dévier le cours normal de la fermentation alcoolique en opérant en présence d'une grande quantité d'acide pyruvique et d'une quantité convenable d'ammoniaque, ce qui revient en somme à réaliser la réduction phytochi-

(1) E. Aubel et Bourguel, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1844.
(2) Knoop et Oesterlein, *Z. physiol. Chem.*, 1925, t. 148, p. 204 ; 1927, t. 170, p. 186.
(3) G. Embden et E. Schmitz, *Biochem. Z.*, 1912, t. 38, p. 393.
(4) R. Wurmser, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1923, t. 5, p. 487.

mique, au sens de Neuberg, du système acide pyruvique + ammoniaque.

Notons, en passant, que c'est là, à notre connaissance, le premier exemple de réduction phytochimique d'un système de deux composants.

Nous avons isolé l'alanine produite dans ces conditions, sous forme d'hydrate de β-naphtalènesulfonylalanine ($C^{13}H^{13}O^{4}NS,2H^{2}O$) que nous avons caractérisé, comme on le verra dans la partie expérimentale, par son point de fusion et sa composition centésimale ; le pouvoir rotatoire et l'existence du produit sous forme d'hydrate à $2H^{2}O$ indiquent en outre que l'on a affaire ici à la *l*-(+)-alanine.

Le mécanisme de la réaction semble être le suivant :

$$C^{6}H^{12}O^{6}$$
$$\downarrow$$
$$CH^{3}.CO.C{<}^{H}_{OH\,OH} \qquad CH^{3}.CO.COOH + NH^{3}$$
$$\downarrow$$
$$CH^{3}.CO.COOH \quad + \quad H^{2}$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$CH^{3}.CHO \qquad CH^{3}CHNH^{2}.COOH + H^{2}O$$

et au point de vue thermodynamique, on peut, en première approximation, faire les calculs suivants, où les nombres entre parenthèses représentent les chaleurs de formation des substances considérées :

$$\underset{(153)}{CH^{3}.CO.CH(OH)^{2}}_{(diss.)} + 1/2\ O^{2}_{(g.)} = \underset{(141,7)}{CH^{3}.CO.COOH}_{(diss.)} + \underset{(69)}{H^{2}O}_{(liq.)} \qquad \Delta H = -57,7$$

$$\underset{(141,7)}{CH^{3}.CO.COOH}_{(diss.)} + \underset{(20,3)}{NH^{3}}_{(diss.)} = \underset{(131,5)}{CH^{3}.CH(NH^{2}).COOH}_{(diss.)} + 1/2\ O^{2} \qquad \Delta H = -30,5$$

D'autre part on sait que la décarboxylation de l'acide pyruvique est considérablement ralentie en milieu légèrement alcalin ou même neutre ; il en résulte qu'en opérant une fermentation en milieu fortement ammoniacal, l'on observe fréquemment l'apparition d'acide pyruvique dans ce milieu. Cet acide pyruvique peut être décelé en particulier par la réaction de Simon qui se montre ainsi extrêmement nette. Nous avons alors remarqué que, parallèlement à la formation de l'acide pyruvique dans ces conditions, il se formait toujours un peu d'acide aminé. La quantité relativement faible de l'acide aminé produit alors ne nous a pas permis de l'isoler ; mais, étant donné que dans des conditions d'alcalinité tout à fait comparables, en présence de soude, l'on n'a pas production d'acide aminé, ou l'on en a une production négligeable, l'on est conduit à penser, par analogie avec le cas précédent, que l'acide aminé prenant naissance en présence d'ammoniaque et alors qu'il est apparu de l'acide pyruvique dans le milieu, est bien de l'alanine.

La production d'alanine à partir d'acide pyruvique et d'ammoniaque au cours de la fermentation alcoolique se fait avec des rendements qui varient considérablement selon la nature des levures

employées. Les expériences qui nous ont servi à isoler l'alanine ont été faites avec une levure de boulangerie (levure haute et fabriquée en hiver) provenant de la fabrique de levure de Saint-Ouen-l'Aumône.

Dans les conditions où nous sommes placés, le rendement était assez régulier et compris entre 20 et 30 0/0 du rendement théorique ; mais avec certains échantillons de cette levure et sans que nous sachions pourquoi, nous avons obtenu jusqu'à 65 0/0 du rendement théorique. Avec une levure provenant de la même usine, mais fabriquée en été, le rendement s'est montré considérablement plus faible et même parfois presque nul : de 3 à 8 0/0. Nous n'avons encore aucune idée sur les causes provoquant ces variations du rendement. D'autre part nous avons étudié les variations du rendement en fonction de la quantité d'ammoniaque introduite dans le milieu, de la quantité de sucre, etc. ; les variations observées alors sont très nettes, mais très inférieures à celles que l'on obtient en s'adressant à différentes espèces de levures (voir les tableaux ci-dessous).

Partie expérimentale.

A. *Production et isolement de l'alanine.*

On prépare 3 flacons de fermentation, de 5 litres chacun, de la façon suivante :

Dans chacun de ces flacons on place 2000 cm³ d'eau à 37°, 200 g. de levure d'hiver de Saint-Ouen, 400 g. de saccharose. La fermentation une fois partie, le flacon I est additionné avec précaution, de telle sorte que le dégagement de CO^2 ne s'arrête pas, de 150 cm³ d'une solution de NH^3 ($2n$) puis de 100 cm³ d'une solution de pyruvate d'ammonium (M) ; on introduit ainsi 100 millimolécules d'acide pyruvique dans le milieu. Le flacon II est additionné de la même quantité de solution d'ammoniaque et de 100 cm³ d'eau, avec les mêmes précautions. Le flacon III, toujours avec les mêmes précautions, est additionné de 150 cm³ de solution de HONa ($2n$) et de 100 cm³ d'eau.

Les 3 flacons sont placés à l'étuve à 27-28°. Au bout de 48 heures on prélève 25 cm³ de chacun des flacons, on centrifuge ces échantillons et sur le liquide clair on recherche l'acide pyruvique, le saccharose et l'on prélève 20 cm³ pour le dosage des acides aminés éventuellement présents. Pour cette dernière opération on ajoute aux 20 cm³ de liquide prélevés, une pincée de carbonate de lithium, on distille sous vide (en se maintenant en dessous de 30°) pour chasser l'ammoniaque. Quand ce dernier a disparu (réactif de Nessler), on acidifie par ClH, chasse le CO^2 sous vide, neutralise exactement par HONa en présence de phénolphtaléine, et titre par la méthode de Sörensen.

A titre d'exemple, voici les chiffres obtenus au cours d'une des expériences :

	I	II	III
Cm³ HONa n/10 pour 20 cm³ de prise	0,8	0,35	0,00
Millimol. d'acide aminé produit	9	4	0
Sucre présent	0	0	0
Ac. pyruvique (par réaction de Simon)	+	++	—

On ajoute alors, dans chacun des trois flacons en expérience, 200 grammes de sucre ; en outre. dans les flacons I et II on introduit 50 cm³ de solution de $NH^3(2n)$ et dans le flacon III 50 cm³ de solution de $HONa(2n)$; on abandonne à l'étuve 48 heures, ce qui fait une durée totale d'expérience de 90 heures, et l'on fait une deuxième série de déterminations ; voici les résultats :

Cm³ HONa n/10 pour 20 cm³ de prise	1,7	0,75	0,3
Millimol. acide aminé produit	20	9	3.6
Sucre présent	0	0	9
Acide pyruvique	traces	—	traces

On traite alors le flacon I pour en extraire le ou les acides aminés présents : on centrifuge d'abord toute la masse; le liquide obtenu est déféqué par addition de 400 cm³ de ClH 10 0/0 et 1000 cm³ de sublimé 5 0/0 par 2 litres de liquide ; on abandonne 12 heures à la température ordinaire. Au cours de cette opération il ne se forme alors le plus souvent qu'un louche peu abondant qui ne peut être séparé par filtration. On filtre néanmoins, puis on traite par SH^2. Le précipité de sulfure de mercure rassemble toutes les matières en suspension et, après filtration, on obtient cette fois un liquide parfaitement clair et incolore. On se débarrasse de SH^2 par barbotage d'air. On neutralise le liquide par addition de soude en maintenant toutefois une réaction légèrement acide au tournesol, puis on évapore le tout à l'appareil de Faust-Heim en ne dépassant pas 40°. Le liquide initial, y compris les eaux de lavage, représente un volume d'environ 4 litres ; lorsque ces 4 litres sont concentrés à environ 1 litre, on ajoute du carbonate de lithium en quantité légèrement supérieure à la quantité calculée et l'on chasse l'ammoniaque en évaporant sous vide ; l'on a soin alors de maintenir la température en dessous de 30°. Quand le réactif de Nessler indique qu'il n'y a plus d'ammoniaque dans le milieu, on filtre, acidifie légèrement à nouveau par ClH, et reporte à l'appareil de Faust-Heim où l'on concentre le liquide jusqu'à un volume de 70 cm³. Il est indispensable de pousser jusqu'à cette concentration qui, étant donné la viscosité du jus ainsi obtenu, apparaît comme la concentration limite. En effet, nous avons constaté que la réaction entre l'alanine et le β-naphtalènesulfochlorure ne se fait plus si la dilution de l'alanine est trop grande. On prélève alors 1 à 2 cm³ du jus et l'on fait un titrage de Sörensen. On observe ainsi, de façon très générale, que tous les traitements précédents ont provoqué une perte d'environ 40 0/0 de l'acide aminé initialement présent. Nous avons pu constater que ces pertes sont dues en partie à un entraînement de l'acide aminé par le précipité de sulfure de mercure et en partie à une désamination plus ou moins importante mais presque inévitable qui se produit au cours des évaporations successives.

On recueille soigneusement le sirop obtenu auquel on ajoute les eaux de lavage, puis on le met en présence d'une solution de β-naphtalènesulfochlorure dans l'éther (6 g. de $C^{10}H^7SO^2Cl$ dans 100 cm³ d'éther), et en proportion telle que l'on ait deux molécules du dérivé naphtalénique pour une molécule d'acide aminé. On ajoute ensuite une molécule de HONa pour une molécule d'acide

aminé. On agite une heure 1/2 puis on additionne à nouveau 1 molécule de HONa; on continue à agiter et au bout de 1 heure 1/2 on ajoute une troisième molécule de HONa, de telle sorte que l'on ait ainsi finalement 3 molécules de HONa pour une molécule d'acide aminé.

L'agitation totale dure environ 15 heures, à la température ordinaire. On obtient alors un abondant précipité blanc cristallin sur la nature duquel nous reviendrons ultérieurement. On l'élimine par filtration, on sépare la couche éthérée par décantation; après lavage à l'éther la couche aqueuse est acidifiée par ClH à 10 0/0. Ce traitement provoque la formation d'un abondant précipité laiteux. Ce précipité est repris par l'éther et traité selon les indications données par Embden (3). On obtient finalement des cristaux blancs en fines aig. soyeuses solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau froide. Ces cristaux rassemblés par centrifugation sont mis à sécher à l'air sur plâtre.

Les cristaux ainsi obtenus fondent à 60°, sans décomposition. Ils se reforment par refroidissement.

Analyse I. — 0,1249 g. de la substance séchée à 100° sons 1/2 mm. Hg perdent 0,0138 g. — Trouvé : H^2O 0/0, 11,05. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^4NS,2H^2O$: H^2O 0/0, 11,43.

Analyse II. — 5,047 mg. de subst. séchée sous vide à 100° : CO^2, 10,355 mg. ; H^2O 2,150 mg. ; 3,580 mg. donnent 0,156 cm³ N^2 (à 24° sous 765 mm. Hg) : 11,942 mg. donnent 9,850 mg. ; SO^4Ba. — Trouvé : C 0/0, 55,95; H 0/0, 4,73 ; N 0/0, 4'91 ; S 0/0, 11,32. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^4NS$: 279. C 0/0, 55,91 H 0/0, 4,66 ; N 0/0, 5,01 : S 0/0, 11,46.

Pouvoir rotatoire. — $\alpha = -0°,43$ avec la raie verte du Hg ; $c = 5,36$ 0/0; $l = 1$ décimètre. $[\alpha] = -8°,0$ (solution alcoolique) $\lambda = 546,1$.

L'acide aminé obtenu est donc, sans aucun doute possible, de la *l*-(+)-alanine.

B. *Etude du rendement.*

Les tableaux suivants indiquent les différences de rendement en acide aminé lorsque l'on fait varier la nature de la levure et différentes conditions expérimentales.

Les chiffres du tableau correspondent au nombre de cm³ de HONa *n*/10 trouvés lors du dosage Sörensen de 20 cm³ de liquide.

Chaque flacon renferme 200 cm³ d'eau.

TABLEAU I.

Influence de la teneur en NH^3 et de l'espèce de levure.

Chaque flacon contient 20 g. de saccharose, 20 g. de levure et 10 cm³ de pyruvate de $NH^4(n)$ (= 10 millimol.). Duré,e 30 heures.

Cm³ NH³ 2*n*	Nature de la levure : St-Ouen (été) (haute)	Fala (haute)	Winckler (basse)	Rinck (basse)
2,5...........	—	—	0,4	0,2
3,0...........	0.0	0,6	—	—
5,0...........	0,25	—	0,4	—
6,0...........	—	0,8	0,9	0,5
10,0...........	0,3	—	0,6	—

TABLEAU II.

Influence de la teneur en levure (levure haute de St-Ouen, automne).

Chaque flacon contient 40 g. de saccharose, 10 cm³ de pyruvate de $NH^4(n)$. Durée : 30 heures. La 2e série de résultats correspond à une nouvelle fermentation après addition supplémentaire de 20 g. de saccharose et de 5 cm³ de $NH^3(2n)$; durée totale, 60 heures.

	Quantité de levure			
	40 g.		20 g.	
Cm³ $NH^3(2n)$	1re Série	2e Série	1re Série	2e Série
10.........	1,0	—	0,55	—
15.........	1,3	1,6	0,75	3,2

TABLEAU III.

Variation du rendement avec le rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{levure}}$.

(Levure hante de St-Ouen, automne).

Chaque flacon contient 15 cm³ de $NH^3(2n)$, 10 cm³ de pyruvate de $NH^4(n)$. Durée 30 heures. La deuxième série de résultats correspond à une nouvelle fermentation après addition supplémentaire de 20 g. de saccharose et de 5 cm³ $NH^3(2n)$; durée totale 60 heures.

Valeur du rapport	1re Série	2e Série
20 g. sucre/40 g. levure	0,3	0,6
40 g. sucre/20 g. levure	0,75	3,2
40 g. sucre/40 g. levure	1,3	1,6

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 53. — Recherche du potassium sous forme de perchlorate ; par M. Ernest KAHANE.

(1.2.1933.)

La précipitation du perchlorate de potassium, connue depuis fort longtemps et bien que recommandée en chimie analytique, ne paraît pas avoir été étudiée systématiquement dans le sens de l'analyse qualitative. La place qu'elle mérite n'est pas accordée à cette réaction par les traités classiques, et ses avantages comme ses limites ne semblent pas être suffisamment connus.

Il y intérêt à utiliser comme réactif de l'acide perchlorique aussi concentré que possible : le potassium peut être ainsi retrouvé directement et immédiatement jusqu'à uue concentration de 0,7 0/00. Cette sensibilité est suffisante pour les besoins courants.

Le principal avantage de la réaction au perchlorate réside dans sa remarquable spécificité : outre l'ammonium qu'il est facile de chasser, seuls le rubidium et le césium peuvent encore précipiter avec l'acide perchlorique.

Tous les traités d'analyse qualitative signalent, parmi les caractères analytiques du potassium, la précipitation sous forme de perchlorate de potassium, mais cette réaction est constamment

présentée comme une espèce de « parent pauvre », parmi la foule des réactions exceptionnelles, délicates ou peu sensibles. Il est rare qu'elle soit commentée, que les conditions où elle se produit soient précisées, que la nature du réactif à utiliser, le mode opératoire à suivre soient indiqués, et j'ai pu consulter une trentaine d'ouvrages de chimie analytique sans rencontrer la moindre indication concernant la sensibilité de cette réaction.

La littérature scientifique ne semble pas non plus offrir de renseignements à ce sujet, et cela est d'autant plus étonnant que les autres réactions du potassium bénéficient d'une assez abondante et intéressante bibliographie, et que l'application quantitative de la précipitation du perchlorate de potassium a été, surtout depuis Schlœsing [1], l'objet de nombreux travaux. Il est vrai que lorsque, Stadion ayant signalé la faible solubilité du « chlorate oxigéné de potasse » [2], Sérulias proposait, il y a plus d'un siècle, 1 emploi de « l'acide oxichlorique comme réactif propre à distinguer et à séparer la potasse de la soude » [3], il offrait au public scientifique un instrument d'un emploi bien difficile. Bien que Sérullas ait pris soin de décrire un mode de préparation de l'acide perchlorique [4] plus commode que celui de Stadion, ce réactif n'en restait pas moins une curiosité de laboratoire et, qui pis est, un produit d'une détestable réputation.

Si le travail de Sérullas est resté classique, ç'a été au second plan, et l'attitude réservée des ouvrages d'analyse qualitative, justifiée à l'époque où l'acide perchlorique se préparait dangereusement ou difficilement, ne s'est pas modifiée depuis que Schlœsing [1] a indiqué l'excellente méthode de préparation par oxydation du perchlorate d'ammonium au moyen de l'eau régale. Cette attitude est encore moins justifiée à présent que cette méthode, perfectionnée par Willard [5], est devenue industrielle, et l'on peut s'étonner que la précipitation du perchlorate de potassium n'ait pas acquis, parmi les caractères analytiques du potassium, la place qui lui revient incontestablement : la première.

C'est sans doute que l'on n'a prêté suffisamment attention ni à la remarquable spécificité de cette réaction, ni à la sensibilité satisfaisante qu'elle peut atteindre.

Pour ce qui concerne la spécificité, Sérullas lui-même [3] avait cependant montré que la plupart des perchlorates sont déliquescents et très solubles dans l'eau, ainsi du reste que dans l'alcool concentré (notons que par cette dernière observation, il frayait la voie aux excellentes méthodes de dosage du potassium qui ont été récemment mises au point). Etudiant le perchlorate d'ammonium (*loc. cit.*, p. 304), il le trouvait soluble dans 5 fois son poids d'eau, mais ne remarquant pas la forte diminution de solubilité que présente ce sel en milieu acide, il omettait de souligner la seule réserve qu'il y ait pratiquement lieu de faire à la spécificité de la précipitation du perchlorate de potassium (1). Cette réserve, que presque

(1) Le rubidium et le césium, qui présentent toutes les réactions de précipitation du potassium, donnent lieu comme lui à la formation d'un perchlorate peu soluble. D'après Willard et Smith [6], la solubilité de

PLANCHE KAHANE.

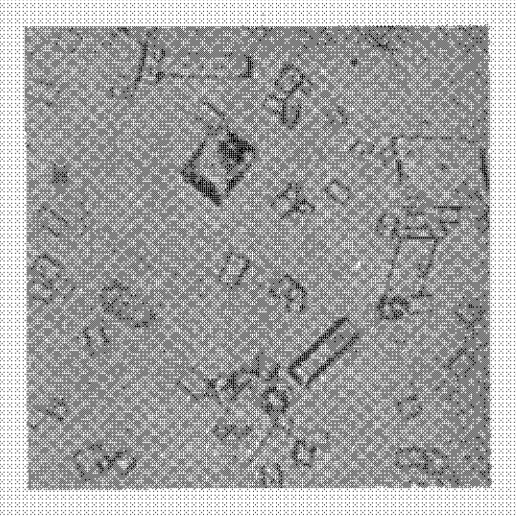


Fig. 1. — Perchlorate de potassium (G = 200)

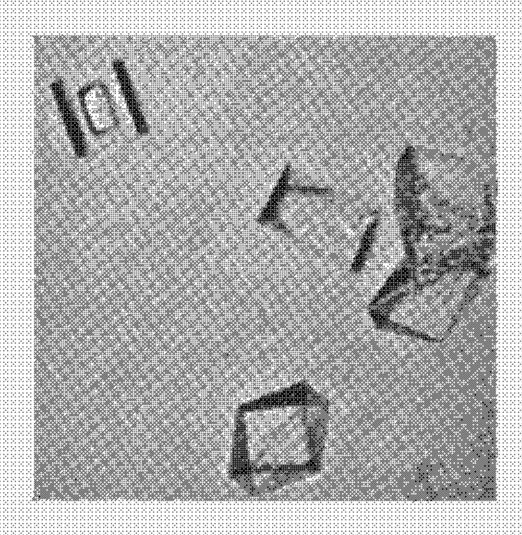


Fig. 2. — Perchlorate d'ammonium (G = 100)

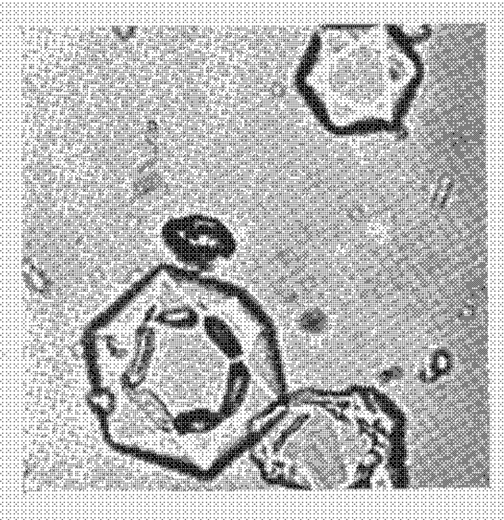


Fig. 3. — Acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, ppté en milieu aqueux (G = 400).

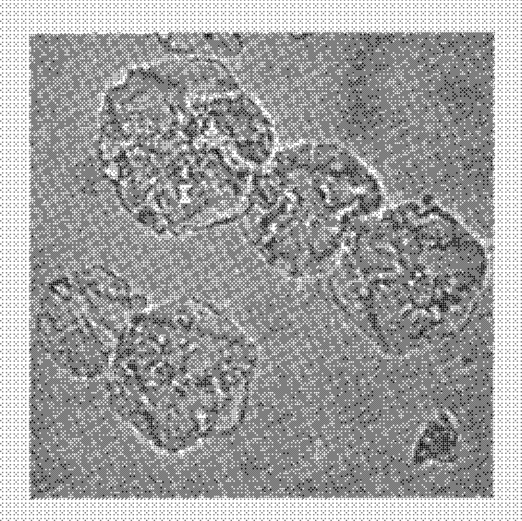


Fig. 4. — Acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, ppté en milieu alcoolique (G = 400).

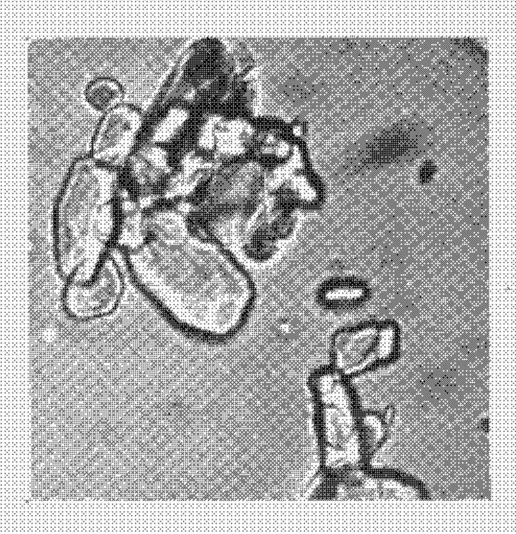


Fig. 5. — Acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, ppté en milieu acétique (G = 400).

tous les ouvrages de chimie analytique passent sous silence est d'autant plus importante que l'aspect des deux précipités, qui sont d'ailleurs isomorphes, est macroscopiquement et microscopiquement identique (voir planche hors texte).

Pour ce qui est de la sensibilité de la réaction, Sérullas se contente d'indiquer la solubilité du perchlorate de potassium, qu'il trouve être de 1/65 à 15°, solubilité inférieure, remarque-t-il, à celle du tartrate. Comme je l'ai dit, les ouvrages de chimie analytique ne sont guère plus explicites, donnant tout au plus les tables de solubilité en fonction de la température (Treadwell, Boll et Leroide), et ayant ainsi le mérite d'attirer l'attention sur le grand avantage que l'on trouve à opérer à température aussi basse que possible.

Voici en effet quelques chiffres montrant les variations de la solubilité avec la température (2).

ClO^4K en g. par litre de solution :

Noyes et Sammet [8] : 10° — 10,82 ; 20° — 16,68 ; 30° — 24,04
Thin et Cumming [9] : 11°,4 — 11,56 ; 25°,2 — 21,04

ClO^4K en g. pour 100 g. de solution :

Muir [10] : 0° — 0,705 ; 25° — 1,92 ; 50° — 5,07 ; 100° — 15,76

Ces chiffres indiquent simplement la nécessité d'opérer à froid. ils ne donnent aucune idée correcte de la sensibilité de la réaction. En effet, si l'on se basait uniquement sur la solubilité du perchlorate de potassium dans l'eau pure, on pourrait croire qu'à la température de 20°, la précipitation apparaît pour une concentration en ClO^4K voisine de 1,67 0/0, c'est-à-dire de 0,46 0/0 en K. En réalité, en raison de la sursaturation facile du ClO^4K, le précipité n'apparaît qu'au bout de plusieurs heures, même pour une concentration notablement supérieure à ce chiffre. De plus, cette concentration limite théorique de 0,46 0/0 est elle-même encore élevée, et ne permettrait pas de retrouver le potassium avec une sensibilité suffisante pour les besoins courants. On comprend que sur de pareilles données, on ait considéré la précipitation du perchlorate de potassium comme une réaction d'un intérêt secondaire et qu'on ait recommandé plus volontiers des réactions paraissant plus sensibles, encore que moins spécifiques et d'une application plus délicate.

Certes, il n'est pas question de faire de la réaction au perchlorate une réaction de grande sensibilité — encore que cela ne soit pas absolument impossible —, mais cela n'est pas nécessaire : une

ClO^4Rb est de 1,328 g. pour 100 cm³ de solution à 25°, et celle de ClO^4Cs de 1,961 g.

On voit que ces solubilités sont faibles et qu'elles sont du même ordre de grandeur que celle du ClO^4K qui est, dans les mêmes conditions de 2,039 g.

A la même température, les perchlorates de Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, ont des solubilités comprises entre 47,42 (Li) et 157,51 (Sr) pour 100 cm³ de solution.

(2) Calzolari [7], présente sous forme de courbes, les solubilités des perchlorates de K, Rb et Cs en fonction de la température.

réaction d'une grande sensibilité n'est exigée que par des recherches assez exceptionnelles, où la spécificité et la simplicité peuvent être tenues pour accessoires. La recherche spectroscopique et la précipitation du cobaltinitrite sodico-potassique conviennent parfaitement dans ce cas. La réaction au perchlorate peut prétendre à mieux que cela. Elle doit prétendre à être par excellence la méthode courante, commode, d'application immédiate même dans un milieu complexe et mal connu. Pour une pareille méthode, c'est un avantage de plus, à mon sens, qu'une sensibilité médiocre, surtout lorsqu'il s'agit d'un élément aussi répandu que le potassium : la méthode dont on fait habituellement usage dans la plupart des laboratoires est celle qui sert à rechercher, non pas les traces ou les impuretés infimes, mais la nature du constituant fondamental ou des grosses impuretés du produit étudié.

J'estime que la sensibilité de la méthode passe-partout ainsi définie doit être de l'ordre de 1 ou 2 0/00. Une pareille sensibilité pourra paraître insuffisante, et j'accorde qu'il en est ainsi lorsque l'identification proprement dite est précédée de traitements ayant pour effet de diluer la liqueur primitivement soumise à l'expérience. Je pense qu'elle est suffisante pour une réaction comme la précipitation du perchlorate de potassium qui peut être pratiquée directement sur à peu près n'importe quelle liqueur.

Les méthodes classiques n'atteignent, pour la plupart, cette sensibilité qu'au prix d'une complication qui les rend beaucoup moins maniables que la réaction au ClO^4K (3). Aussi m'a-t-il semblé intéressant de définir les conditions les plus avantageuses de formation du perchlorate de potassium, de rechercher quelle sensibilité peut atteindre la réaction, et de montrer qu'elle peut répondre aux besoins les plus courants de l'analyse qualitative.

Mes études sur l'application de l'acide perchlorique à la destruction des matières organiques [12] m'ayant familiarisé non seulement avec le maniement de l'acide lui-même, mais encore avec les précipitations auxquelles il donne lieu, j'avais remarqué de longue date la quasi-insolubilité du perchlorate d'ammonium dans l'acide perchlorique concentré. L'eau pure dissolvant à 20° 20,85 g. ClO^4NH^4 0/0 (Carlson [13]) (4), cela indiquait bien la considérable diminution de solubilité que subit ce sel lorsque croît la concentration en acide perchlorique.

Le perchlorate de potassium devait être également l'objet d'une

(3) Parmi les techniques récemment décrites, particulièrement significative à cet égard est la précipitation du picrate de potassium, étudiée par E. R. Caley [11]. Cette réaction peut atteindre la sensibilité de 1/1250, à condition d'utiliser 7 ou 8 volumes d'un réactif alcoolique saturé d'acide picrique et de faire l'observation seulement au bout d'une demi-heure. La réaction doit de plus se faire en milieu sensiblement neutre, en l'absence de substances insolubles dans l'alcool, de sels ammoniacaux, de métaux terreux ou lourds, et même de sodium à une concentration supérieure à 5 0/00.

(4) Thin et Cumming [9] donnent pour la solubilité de ClO^4NH^4 à 14°,2 en g. pour 100 g. : 1,735. Il y a certainement là une erreur et c'est un nombre 10 fois plus grand qu'il faut lire.

pareille diminution de solubilité, et il devait y avoir avantage à effectuer la réaction en milieu aussi acide que possible, alors que de nombreux ouvrages classiques conseillent indifféremment l'emploi d'acide perchlorique ou de perchlorate de sodium. Cette diminution de solubilité, qui ne paraît pas être simplement sous la dépendance de la règle du produit de solubilité, est bien connue des chimistes qui ont étudié le dosage du potassium sous forme de perchlorate, puisqu'ils préconisent fréquemment l'emploi de solutions ou même de liqueurs de lavage contenant un excès de ClO^4H. Comme cette opération se fait généralement au sein de l'alcool éthylique ou d'autres solvants organiques : alcool butylique + acétate d'éthyle (Smith et Ross [14]), par exemple, on comprend à la rigueur comment le bénéfice qu'il peut y avoir, lorsqu'on opère en milieu aqueux, à travailler en liqueur perchlorique aussi concentrée que possible, n'ait pas été explicité jusqu'ici.

Thin et Cumming [9] ont cependant publié des chiffres assez démonstratifs à cet égard, en déterminant la solubilité du perchlorate de potassium dans des liqueurs perchloriques de concentrations croissantes :

g. ClO^4K pour 100 g. solution (T = 25°,2)

H^2O	2,085	ClO^4H 0,1 *n*	1,485
ClO^4H 0,01 *n*	1,909	ClO^4H *n*	0,527

Il est regrettable que Thin et Cumming n'aient pas poursuivi leurs déterminations au delà de cette concentration (la normalité correspond à 10,5 g. ClO^4H pour 100 cm³) car ils auraient constaté une diminution encore beaucoup plus rapide de la solubilité.

Je n'ai pas complété ces déterminations, mais j'ai recherché la limite de précipitation de solutions de ClK par l'acide perchlorique à différentes concentrations. L'observation a été faite dans les conditions limites qui me semblent compatibles avec les nécessités pratiques : addition d'un volume de réactif à un volume de liqueur potassique, agitation et observation après 5 minutes de repos (pour les fortes concentrations en ClO^4H, il y a échauffement par mélange, et comme la solubilité du ClO^4K croît rapidement avec la température, il est indispensable de refroidir pour ramener le liquide à la température du laboratoire).

Dans le tableau suivant, le titre du réactif est donné en g. ClO^4H pour 100 cm³, et la concentration de la liqueur la plus diluée où s'observe encore la précipitation en g. de K pour 1000 cm³.

5 g. ClO^4H 0/0	5 K 0/00	50 g. ClO^4H 0/0	1,4 K 0/00
10 —	3,8 —	75 —	1,1 —
30 —	1,9 —	106 —	0,7 —

Voir la courbe n° 1 de la figure I.

On voit donc qu'avec le mode opératoire indiqué. la sensibilité de la réaction peut atteindre 7 dix-millièmes lorsqu'on utilise l'acide perchlorique à 106 g. pour 100 cm³, c'est-à-dire l'acide concentré à 66 0/0, *d.* 1,61, du commerce européen (5). Cette sensibilité est suffi-

(5) Le produit fabriqué aux Etats-Unis par distillation dans le vide, d'après la technique de Willard [5], titre 70-72 0/0 ClO^4H.

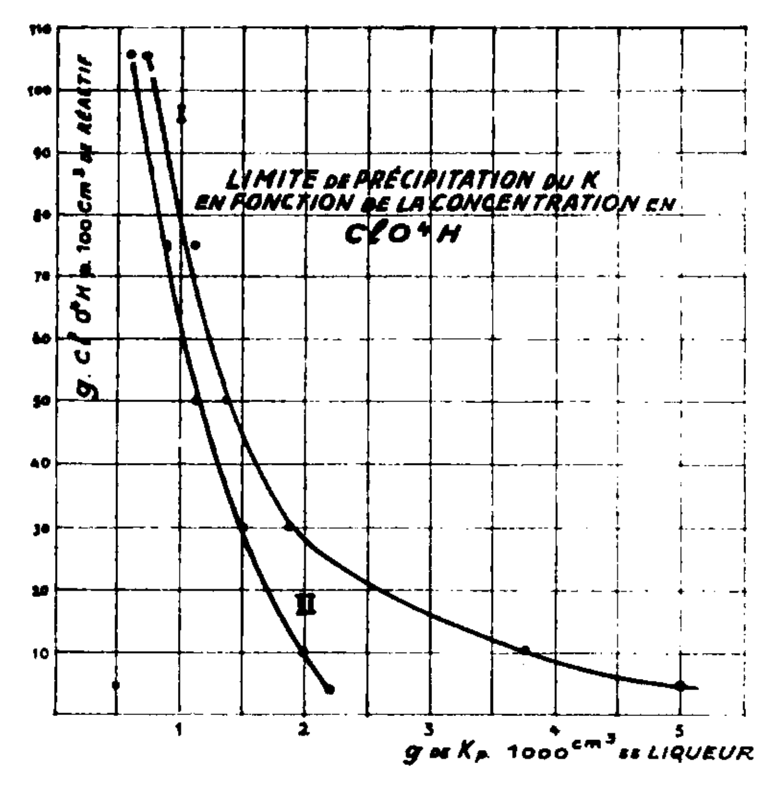


Fig. 1.

sante pour la recherche du potassium, telle qu'elle est habituellement pratiquée (6).

Cette sensibilité peut encore être poussée un peu plus loin si l'on utilise un réactif saturé de ClO^4K, et mieux encore de ClO^4NH^4.

Comme il est de toutes façons, indispensable d'opérer sur une liqueur débarrassée de sels ammoniacaux, il ne semble pas y avoir *a priori*, d'inconvénient à utiliser un pareil artifice. Quant à la diminution fortuite de solubilité qui pourrait résulter, pour le perchlorate d'ammonium de la présence de telle ou telle substance, il semble qu'elle doive être en général compensée, et au-delà, par l'augmentation systématique de solubilité due à la dilution du réactif fortement acide par la liqueur à étudier.

Voici la sensibilité d'un réactif saturé soit de ClO^4K seul, soit de $ClO^4K + ClO^4NH^4$.

ClO^4H 5 0/0	5 0/00
— saturé de ClO^4K	4 —
— — et de ClO^4NH^4	2,2 —

Il y a donc un très gros avantage à employer un réactif saturé à la fois de ClO^4K et de ClO^4NH^4. Voici, dans ces conditions, la sensibilité observée pour diverses concentrations en ClO^4H libre :

5 0/0	2,2 0/00 (en K)	50 0/0	1,1 0/00 (en K)
10	2 — —	75	0,9 — —
30	1,5 — —	106	0,55 — —

(6) En effectuant la réaction microscopique, on peut identifier le potassium par l'aspect de son perchlorate (voir planche hors texte) en opérant sur 1/200 cm^3 de la solution à 0,7 0/00, soit 3,5 γ K.

Comme on le voit sur les deux courbes ci-jointes (Fig. I) qui représentent en fonction de la concentration la limite de précipitation du potassium par l'acide perchlorique pur ou saturé de $ClO^4K + ClO^4NH^4$, l'avantage est très net, mais reste léger pour les concentrations en ClO^4H libre supérieures à 25 0/0 environ. Pour les concentrations plus faibles, l'avantage devient d'autant plus appréciable que la liqueur est plus pauvre en ClO^4H libre.

Comme la quantité d'acide perchlorique amenée par les perchlorates est d'autant plus grande que l'acidité de la liqueur est plus faible, on pourrait penser que l'amélioration observée est due à la teneur du réactif en ClO^4H total. Si cette cause intervient, ce n'est cependant que pour une faible part, car la solution à 5 0/0 de ClO^4H saturée de ClO^4K et de ClO^4NH^4 est un réactif aussi sensible que la solution de ClO^4H pur à 25 0/0 environ, alors qu'elle ne titre guère que 11 0/0 ClO^4H total.

Si l'avantage est assez faible du point de vue de la sensibilité maximum de la réaction, il peut être considéré dans certains cas comme appréciable du point de vue pécuniaire. Lorsqu'il s'agit, par exemple, d'un réactif « scolaire », destiné à être manipulé par de nombreux étudiants et à être utilisé en quantité assez abondante, il est légitime de se préoccuper d'économie et d'essayer d'épargner autant que possible l'acide perchlorique qui est encore un produit assez coûteux. Le perchlorate d'ammonium est, par contre, un produit industriel à bas prix. L'avantage de prix est assez considérable pour que l'on emploie de préférence le réactif saturé partout où la recherche du potassium doit être multipliée un grand nombre de fois (7).

La sensibité de 2,2 0/00 me semble suffisante pour les recherches « scolaires » telles qu'on les pratique habituellement. Elle est obtenue avec la solution à 5 0/0 ClO^4H saturée de ClO^4K et de ClO^4NH^4.

Ce réactif est préparé en dissolvant 75 g. ClO^4NH^4 et 2 g. ClO^4K (produits du commerce) dans environ 800 cm^3 d'eau, ajoutant 75 g. ClO^4H concentré du commerce, *d.* 1,61, 66 0/0, puis en complétant à un litre, et en filtrant après 24 heures de repos. Un réactif ainsi préparé et filtré après séjour à la température de 16-17°, présentait la composition suivante, pour 1000 cm^3:

ClO^4H	50,6 g.
ClO^4K	1,02
ClO^4NH^4	67,5

Ce réactif, qui est beaucoup plus économique que l'acide perchlorique concentré pur, est pratiquement tout aussi spécifique que lui. Il peut cependant donner lieu à un précipité de ClO^4NH^4 en

(7) Un réactif plus économique encore peut être préparé en saturant l'acide nitrique de perchlorate d'ammonium. La spécificité est la même qu'avec le réactif perchlorique, car aucune précipitation parasite n'est à craindre du fait de la présence de NO^3H. Si on utilise NO^3H, $d = 1,39$, la limite de précipitation est au voisinage de 15 0/00. Avec le même acide dilué de son volume d'eau, elle est de 8 0/00.

présence de réactifs particulièrement concentrés. C'est ce qui se produit avec SO^4H^2, $d=1,81$. Il en est de même, mais après 1/2 heure seulement avec ClH, $d=1,19$. NO^3H, $d=1,40$, ne produit aucun précipité.

Les solutions suivantes, ajoutées volume pour volume au réactif décrit, n'ont donné aucun précipité (8).

NO^3Ag	5 0/0	SO^4Cd	10 0/0	Cl^3Al	32 0/0
$(NO^3)^2Pb$	10	Cl^4Pt	1	Cl^3Cr	10
NO^3Hg	10	$(CH^3CO^2)^2UO^2$	5	Cl^2Ba	10
Cl^2Hg	5	SO^4Mn	10	$(NO^3)^2Sr$	10
Cl^3Au	1	Cl^2Zn	10	$(NO^3)^2Ca$	10
Cl^3Sb	10	$(NO^3)^2Gl$	10	Cl^2Mg	20
Cl^4Sn	10	SO^4Co	10	NO^3Li	30
Cl^2Sn	10	SO^4Ni	10	ClNa	5
SO^4Cu	5	SO^4Fe	10	PO^4HNa^2	10
$(NO^3)^3Bi$	10	Cl^3Fe	30	BO^3H^3	4

Il résulte de ces essais que la spécificité du réactif est satisfaisante et qu'il peut être utilisé couramment pour la recherche du potassium dans les solutions peu diluées.

Conclusion.

L'acide perchlorique donne avec les solutions des sels de potassium un précipité cristallin, lourd, grenu, de perchlorate de potassium. Ce précipité apparaît pour des dilutions d'autant plus grandes que le réactif est plus concentré, et jusqu'à un certain point, qu'on en utilise davantage. En mélangeant volumes égaux de liqueur à examiner et d'acide perchlorique à 66 0/0, $d=1,61$, et en ramenant à la température du laboratoire, le précipité apparaît pour une concentration du K de 0,7 0/00 de la liqueur étudiée.

Parmi les métaux usuels, aucun ne donne naissance à un perchlorate peu soluble. Les perchlorates de Rb et de Cs sont presque insolubles et pourraient seuls être confondus avec celui de K. Le perchlorate d'ammonium dont la solubilité est de l'ordre de 20 0/0 en milieu neutre, est presque insoluble en présence de ClO^4H concentré. Aussi la recherche du potassium doit-elle être faite sur une liqueur débarrassée des sels ammoniacaux.

Un réactif contenant par litre 75 g. ClO^4H, $d=1,61$, 67,5 g. ClO^4NH^4 et 1 g. ClO^4K, d'un usage plus économique que l'acide perchlorique pur et présentant une spécificité satisfaisante, précipite encore le potassium à la concentration de 2,2 0/00, c'est-à-dire avec une sensibilité suffisante pour la plupart des besoins.

(Faculté de Pharmacie, Laboratoires de Toxicologie
et de Travaux pratiques d'analyse qualitative.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) TH. SCHLŒSING, *C. R.*, 1871, t. 73, p. 1269-1273.
(2) F. STADION, *Ann. Chim. Phys.* 1818, (2), t. 8, p. 406-414.

(8) Les concentrations indiquées ne représentent nullement des concentrations limites au-delà desquelles la précipitation apparaîtrait. Les essais ont été faits avec les solutions toutes préparées existant au laboratoire.

(3) SÉRULLAS, *Ann. Chim. Phys.* 1831, (2), t. 46, p. 297-308,
(4) SÉRULLAS, *Ann. Chim. Phys.* 1831, (2), t. 46, 323-328.
(5) H. H. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 1480-1485.
(6) H. H. WILLARD et G. F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, t. 45 p. 286-297.
(7) P. CALZOLARI, *Gazz. chim. Ital.*, 1912, t. 42, p. 85-92.
(8) NOYES et SAMMET, *Z. physik. Chem.*. 1903, t. 43, p. 530.
(9) R. G. THIN et A. C. CUMMING, *J. Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 361-366.
(10) M. P. MUIR, *Chem. News*, 1876, t. 33, p. 15.
(11) E. R. CALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 953-956.
(12) E. KAHANE. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1932, t. 14, p. 294-305.
(13) CARLSON cité par PASCAL, *Traité de Chimie minérale* t. V, p. 789.
(14) G. F. SMITH et J. F. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 1020-1026.

N° 54. — Recherche du sodium sous forme d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium ; par M. Ernest KAHANE

(2.3.1933.)

Contrairement aux formules proposées jusqu'ici pour exécuter la réaction de Streng, la solution proposée, contenant pour un litre : Acétate d'uranyle, 25 g. ; Acétate de magnesium, 150 g., Acide acétique crist., 780 cm³, a été étudiée en vue de la spécificité et non de l'extrême sensibilité.

Ce réactif ne donne pas de précipité, aux concentrations usuelles avec le potassium et le lithium. Employé volume pour volume, il précipite avec le sodium à partir de la concentration de 0,75 0/0, ce qui constitue une sensibilité suffisante pour les besoins courants de l'enseignement et du laboratoire.

Seuls peuvent gêner et doivent être éliminés : l'argent et le mercure-I, l'antimoine, les phosphates, arséniates, oxalates, ferrocyanures, fluosilicates.

Des deux réactions que Streng a proposées en 1884 [1] et en 1886 [2] pour la recherche microscopique du sodium, seule la seconde a pu être l'objet d'une application macrochimique. Cela est explicable, car la formation de l'acétate double d'uranyle et de sodium de Duflos [3], $(CH^3CO^2)^2UO^2 + CH^3CO^2Na$, objet de la première publication, ne possède qu'une sensibilité médiocre, et sa remarquable spécificité, basée seulement sur l'aspect des cristaux tétraédriques de sel double, s'évanouit lorsqu'on s'en tient aux caractères macroscopiques du précipité.

La deuxième publication de Streng préconisait la formation d'un acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, $3(CH^3.CO^2)^2UO^2 + (CH^3.CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 9H^2O$, isomorphe avec le sel de cuivre découvert deux ans auparavant par Rammelsberg [4], et auquel celui-ci avait tout d'abord attribué par erreur la formule $2(CH^3.CO^2)^2UO^2 + (CH^3.CO^2)^2Cu + 4H^2O$ [5]. Ce sel est le prototype d'une série d'acétates triples isomorphes, où le métal magnésien peut être Cu, Mg, Ni, Co, Zn, Mn, Fe — ainsi que Cd (Wyrouboff [6]) —

et qui ont été étudiés par Erb [7]. Tous ces seis ont des propriétés analogues, dont la plus frappante est la résistance à la déshydratation, et ils sont tous relativement peu solubles dans l'eau et surtout dans l'alcool.

Ces acétates triples ont été l'objet d'études de la part de divers auteurs qui ont continué à leur attribuer une formule à $9H^2O$. J'ai pu cependant montrer qu'ils n'en possèdent en réalité que 6 [8], ce qui, en raison de leur application en analyse quantitative présente une assez grande importance. Il est intéressant de constater que la teneur en eau d'un acétate triple hexahydraté est sensiblement égale à celle qui correspond à la première formule de Rammelsberg et par conséquent que cette hydratation trouve un appui dans la première analyse effectuée sur un corps de cette famille. En milieu hydroalcoolique, l'acétate triple précipite avec une hydratation différente correspondant sensiblement à $8H^2O$ [9].

La réaction de Streng est restée classique sous sa forme microscopique, et de plus, elle a bénéficié depuis une dizaine d'années d'une abondante littérature, tendant, soit à étudier son application quantitative (Blanchetière, 1923, [10]), soit à préciser les conditions de la recherche du sodium par simple observation de la précipitation.

L'objet des travaux d'analyse qualitative était à la fois d'obtenir une sensibilité aussi bonne que possible et d'éviter la précipitation d'autres substances. Les plus importants parmi les éléments parasites sont le potassium et le lithium qui donnent des précipités cristallins, vraisemblablement constitués par un acétate double pour le potassium et un acétate triple pour le lithium.

C'est surtout la précipitation du potassium qui a préoccupé les analystes. Elle intervient pour une concentration qui varie avec la composition du réactif adopté, mais que l'on peut considérer comme étant de l'ordre de 1 0/0. On a essayé d'éviter la cause d'erreur que constitue la présence du potassium en revenant à l'observation microscopique (Chamot et Bedient [11]) (l'aspect du précipité potassique en aiguilles est tout différent de celui des rhomboèdres d'acétate triple sodique), soit en précipitant le potassium sous forme de perchlorate avant la recherche du sodium (Montequi et Sadaba [12]).

Plusieurs chercheurs ont essayé d'améliorer la réaction en provoquant la formation d'un autre membre de la famille des acétates triples. C'est ainsi que Kolthoff, après avoir étudié une formule de réactif magnésien [13] a proposé l'emploi d'un réactif à base d'acétates d'uranyle et de zinc [14]; Caley, d'acétates d'uranyle et de cobalt [15]; Feldstein et Ward, d'acétates d'uranyle et de nickel [16]. Les avantages des réactifs ainsi décrits sont d'autant moins évidents qu'ils semblent devoir correspondre à une diminution de sensibilité en raison de la solubilité des acétates triples correspondants, qui est supérieure à celle de l'acétate triple magnésien (Erb [7]).

Une sensibilité aussi avantageuse que possible est cependant le but de la plupart des recherches d'analyse qualitative, et c'est également celui que se sont fixé presque tous les auteurs qui ont étudié la précipitation des acétates triples d'uranyle. La valeur des

réactifs proposés est difficile à comparer, en raison du mode opératoire employé pour la recherche qui est extrêmement variable. En effet, la solubilité du sel triple est d'autant plus faible que la concentration en acétates d'uranyle et du métal magnésien est plus élevée, et la précipitation se fait par conséquent d'autant mieux que la quantité de réactif ajoutée est plus grande. La limite de précipitation dépend également de la température et du temps au bout duquel se fait l'observation.

Le meilleure sensibilité absolue a été signalée par Malitzky et Tubakajew [17], qui en utilisant pour l'observation microscopique le réactif de Kolthoff, auraient caractérisé 10^{-8} g. Na dans 0,0001 cm^3.

La meilleure sensibilité relative paraît avoir été obtenue jusqu'ici par Kolthoff [14], avec un réactif urani-zincique contenant par litre de solution :

Acétate d'uranyle........................	100 g.
Acétate de zinc...........................	300 g.
Acide acétique	27 g.

En employant 8 volumes de ce réactif pour 1 de liqueur étudiée, Kolthoff observe une précipitation après 5 minutes avec 0,1 g. Na, et après 30 min. avec 0,05 g. Na par litre. En employant volumes égaux de liqueur, de réactif et d'alcool, un précipité apparaît au bout d'une heure avec 0,02 g. Na par litre, soit pour une concentration de 2×10^{-5}.

D'après Kolthoff, le potassium ne gênerait qu'à partir de 5 0/0 pour le premier mode opératoire et à partir de 0,5 0/0 pour le second, mais cette limite paraît trop favorable à Montequi et Sadaba [12] qui obtiennent une précipitation rapide avec une liqueur contenant 13 g. K par litre.

Il est certain que l'adjonction d'alcool, qui peut accroître considérablement la sensibilité de la réaction, est extrêmement défavorable à sa spécificité. En effet, non seulement le potassium et le lithium précipitent à partir d'une concentration beaucoup plus faible qu'en milieu aqueux, mais encore de nombreux sels indifférents vis-à-vis de l'acétate d'uranyle précipitent du simple fait de l'addition d'un réactif alcoolique. Tels sont les perchlorates de K ou de NH^4 et les sulfates de NH^4 ou de Mg. Cette précipitation parasite, qui nous a gênés, Mlle M.-R. Dumont et moi, au cours de notre étude sur le dosage du sodium dans les substances biologiques [18], ne doit pas non plus être négligée en analyse qualitative et restreint malheureusement l'emploi du réactif hydrc-alcoolique.

* * *

J'ai cependant recherché, en collaboration avec H. Ville, les résultats auxquels peut conduire l'emploi du réactif que j'avais précédemment décrit pour le dosage du sodium [19] et qui contient par litre :

Acétate d'uranyle........................	32 g.
Acétate de magnésium..................	100 g.
Acide acétique...........................	20 cm^3
Alcool à 90°..............................	500 cm^3

Comme je l'ai dit, l'acétate triple précipité en milieu alcoolique ne possède pas la même hydratation que celui qui prend naissance en milieu aqueux, et les cristaux obtenus au moyen de ce réactif ne présentent pas, pour la plupart, l'aspect des octaèdres décrits par Streng (voir planche hors-texte). Sans entrer dans une discussion qui trouvera sa place dans une autre publication, il faut noter que ces octaèdres s'y rencontrent assez fréquemment, ce qui laisse penser que le précipité obtenu au moyen du réactif hydro-alcoolique et qui présente sensiblement la composition d'un octohydrate est constitué par le mélange de l'hexahydrate et d'un sel contenant au moins $9H^2O$. L'inverse est également vrai, et il semble bien que le précipité obtenu en milieu aqueux, et qui présente constamment une hydratation légèrement supérieure à celle qui correspond à $6H^2O$ soit aussi un mélange des deux hydrates. Il n'est pas impossible que les deux précipités, obtenus en milieu hydro-alcoolique et en milieu aqueux ne diffèrent que par la proportion dans laquelle ils renferment deux mêmes constituants qui seraient un hydrate à $6H^2O$ au plus, et un hydrate à $9H^2O$ au moins.

Quoi qu'il en soit, il faut tenir compte, lorsqu'on utilise le réactii hydro-alcoolique urani-magnésien pour la recherche microscopique du sodium de la différence d'aspect que présentent les cristaux formés avec les cristaux classiques.

Cet emploi est en effet justifié, car la sensibilité à laquelle on peut atteindre par l'emploi de ce réactif est beaucoup meilleure que celle qui a été signalée jusqu'à présent. En utilisant les proportions que j'ai conseillées pour l'application quantitative : 2,5 volumes de réactif pour 1 volume de liqueur, le précipité apparaît immédiatement pour 2×10^{-5} g. Na par litre, au bout de 15 minutes pour 1×10^{-5} g. Na et en une heure pour 5×10^{-6}. En opérant à la glacière, on observe encore la précipitation jusqu'au voisinage de 10^{-6} g. Na par litre. Dans ce cas il est indispensable d'utiliser un réactif ayant lui-même longuement séjourné à la glacière, car le réactif, préparé à partir des produits impurs du commerce, est saturé de sodium et abandonne de l'acétate triple par simple refroidissement.

Avec le potassium, la précipitation apparaît pour une concentration de 5 g. K par litre si l'observation est faite au bout de 15 minutes et pour 0,5 g. si elle est faite au bout de 24 heures.

Le lithium précipite en quelques minutes à la concentration de 1 0/00, le zinc à partir de 7 0/00 et de très nombreux sels donnent lieu à un précipité dès que leur concentration dépasse 1 ou 2 0/0.

On voit, dans ces conditions, que l'emploi du réactif hydroalcoolique urani-magnésien pour la recherche qualitative du sodium ne peut donner des renseignements utiles que dans des cas assez spéciaux. Il faut en particulier connaître au moins grossièrement la nature du liquide étudié pour être sûr de ne pas y rencontrer les nombreuses substances qui troublent la recherche.

* * *

Le but que je me suis proposé est précisément de réaliser un mode de recherche présentant un domaine d'application aussi étendu que possible, spécialement adapté en particulier aux analyses telles qu'on les fait exécuter par les débutants, dans l'enseignement élémentaire de la chimie expérimentale.

La sensibilité n'est pas la qualité essentielle d'une pareille méthode, que je qualifierai de « scolaire ». Lorsqu'il s'agit d'un élément aussi répandu que le sodium, une réaction de grande sensibilité comme l'est la coloration de la flamme, ou à plus forte raison, la recherche spectroscopique (1) donne rarement des renseignements concluants. C'est seulement en utilisant des réactifs spécialement purifiés et en observant des précautions minutieuses que l'on évite de trouver partout du sodium. La substance étudiée elle-même doit avoir été l'objet d'une purification particulière pour ne pas donner la réaction du sodium vis-à-vis d'un réactif très sensible dont l'application perd ainsi la majeure partie de son intérêt.

Par contre, la spécificité doit être aussi étendue que possible, et en particulier il est indispensable que la précipitation du potassium n'intervienne que pour une concentration très élevée, supérieure à celle que l'on peut normalement rencontrer dans la pratique. On peut estimer qu'un réactif du sodium qui ne précipite pas avec le potassium à la concentration de 5 0/0 (soit 10 0/0 environ en ClK) remplit cette condition. A l'exception de celui de Caley [15], par ailleurs assez peu commode et sensible, aucun des réactifs uraniques proposés jusqu'à présent n'évite la précipitation du potassium à cette concentration.

Pour la concentration en sodium que doit permettre de retrouver un réactif « scolaire », j'estime qu'elle est de l'ordre de 1 0/00.

Un réactif passe-partout doit être d'un emploi commode. Aussi ai-je adopté comme mode opératoire le mélange à volumes égaux du réactif et de la liqueur étudiée (2) et l'observation du résultat au plus tard après 5 minutes.

J'ai délibérément écarté l'emploi d'un réactif alcoolique : l'adjonction d'alcool ne présentant d'intérêt que pour accroître la sensibilité, ce que je prétends éviter, et par contre, elle diminue la spécificité.

C'est donc sur les proportions d'acétates d'uranyle et de magnésium ainsi que d'acide acétique du réactif qu'il fallait agir.

Je me suis aperçu que la solubilité du complexe potassique devient d'autant plus grande que la teneur du réactif en acide acétique est plus élevée. Un réactif à 20 0/0 d'acide acétique (contenant

(1) D'après Aselman, cité par Emich [20], la recherche spectroscopique atteint la sensibilité absolue de $0,6 \times 10^{-11}$ g. Na.

(2) Le mélange à volumes égaux, outre l'avantage de la commodité, a celui de l'économie. Il n'est pas négligeable, quand il s'agit d'un produit relativement coûteux comme l'acétate d'uranyle, de ne pas avoir à utiliser 20 volumes de réactif comme par exemple dans la technique de Caley [15].

4 0/0 d'acétate d'uranyle et 20 0/0 d'acétate de magnésium) ne précipite en quelques minutes que pour 4 0/0 de potassium. Une dissolution saturée d'acétates d'uranyle et de magnésium dans l'acide acétique cristallisable, ne précipite avec le potassium dans les conditions définies plus haut, qu'à partir d'environ 12 0/0.

Malheureusement la solubilité des acétates d'uranyle et de magnésium dans l'acide acétique pur est assez faible, et la sensibilité de la réaction avec le sodium s'en ressent : la précipitation n'intervient qu'au voisinage de 2 0/0 en Na.

En utilisant de l'acide acétique légèrement dilué, la solubilité des acétates d'uranyle et de magnésium augmente sensiblement, le sodium précipite pour une concentration plus avantageuse, et cependant l'indifférence vis-à-vis du potassium se trouve conservée.

Le réactif de formule :

$(CH^3CO^2)^2UO^2 + 2H^2O$	25 g.
$(CH^3CO^2)^2Mg + 4H^2O$	150 g.
CH^3CO^2H	780 cm³
H^2O	100 cm³

m'a donné satisfaction. On le prépare par simple dissolution au bain-marie des produits du commerce dans l'acide acétique et dans l'eau. Après un jour ou deux de repos, on sépare le précipité cristallin d'acétate triple qui s'est formé à la faveur des impuretés des réactifs. C'est le filtrat, qui est ainsi saturé de sodium, qui est utilisé pour la recherche.

En effectuant l'opération comme il a été dit plus haut, c'est-à-dire en mélangeant volumes égaux de réactif et de sodium, et en observant après 5 minutes au plus, la précipitation s'observe encore pour 0,75 0/00 Na, c'est-à-dire moins de 2 g. ClNa par litre. Pour les fortes concentrations, on observe un louche immédiat, devenant important et se résolvant rapidement en un dépôt jaune vif formé de cristaux très ténus. Pour les concentrations plus faibles, le louche n'apparaît qu'au bout d'un temps plus ou moins long, mais le précipité se dépose rapidement tout de même, laissant une liqueur parfaitement limpide : il ne faut donc pas négliger de regarder le fond du tube où se trouve réuni le précipité.

Les cristaux, quoique plus petits, sont macroscopiquement identiques à ceux qui sont fournis par les réactifs faiblement acétiques habituels. Au point de vue chimique également, ils leur sont identiques et présentent la même hydratation, soit $6H^2O$. Microscopiquement, ils ne présentent pas l'aspect hexagonal des cristaux obtenus en milieu aqueux (voir planche hors-texte) (3).

Avec le potassium, la précipitation n'apparaît que pour 10 0/0 environ. Les cristaux qui se forment alors sont très différents de ceux qui sont dus au sodium. Ce sont de longues aiguilles jaunes très fines, réunies en flocons légers.

Le lithium donne à partir de 1 0/0 un précipité ressemblant beau-

(3) Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à M. Rondean du Noyer, assistant à la Faculté de Pharmacie, qui a bien voulu faire les clichés microphotographiques reproduits ci-contre.

coup à celai du sodium, et qui, même au microscope ne pourrait en être distingué. Aussi dans une analyse où le lithium figurerait en abondance, devrait-on le séparer, par exemple sous forme de fluorure, comme le recommandent Barber et Kolthoff [21]. Cette élimination ne s'imposera qu'exceptionnellement, tant en raison de la rareté relative du lithium que de la concentration à laquelle il devient gênant : en effet, le poids atomique du lithium étant 7, c'est seulement pour 10 0/0 de NO^3Li ou pour 11 0/0 de $ClLi, 2H^2O$ que se produit la précipitation.

L'argent donne un précipité cristallin, à partir de la concentration d'environ 5 0/00. Il en est de même pour les sels mercureux qui précipitent encore à la concentration de 2 0/00. Il est donc prudent de les séparer avant l'essai, d'autant plus que le réactif lui-même peut contenir des traces de chlorures et donner un précipité de ClAg ou ClHg.

Pour une raison analogue, il est prudent de séparer le baryum et le strontium qui donneraient un précipité avec les sulfates que contiennent fréquemment les réactifs.

Sans parler des hyposulfites ou des autres sels qui donnent un précipité en milieu acide et qui doivent naturellement être décomposés par simple acidification avant d'effectuer la recherche du sodium, il faut signaler la nécessité d'éliminer les phosphates qui donneraient un précipité de phosphate d'uranyle. Ce précipité, blanc jaunâtre et gélatineux, ne peut être pris pour le précipité cristallin d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, mais il peut en empêcher soit la formation (en captant l'uranyle) soit l'observation. Les phosphates (il en est de même pour les arséniates) peuvent être éliminés par n'importe laquelle des méthodes habituellement utilisées en analyse qualitative. Une étude systématique de la plupart de ces méthodes se trouve dans le travail que j'ai publié en collaboration avec Mlle M.-R. Dumont [18]. La méthode à l'acétate de plomb de Bougault et Cattelain [22] est d'une application particulièrement commode. En faisant la précipitation à l'ébullition, le phosphate de plomb se sépare bien et la filtration est aisée. Il n'est pas utile, lorsqu'on se propose simplement de rechercher le sodium, d'éliminer préalablement l'excès du plomb, qui ne trouble aucunement la réaction.

Ce réactif fortement acétique présente l'inconvénient de donner un précipité avec les oxalates jusqu'à la concentration d'environ 1 0/0 $C^2O^4H^2, 2H^2O$, alors que les réactifs aqueux ne donnent rien, même avec l'acide oxalique à 5 0/0. Ce précipité, qui est vraisemblablement de l'oxalate d'uranyle, ne se forme, même aux fortes concentrations, qu'au bout de 1 ou 2 minutes et présente un aspect blanchâtre et gélatineux analogue à celui du phosphate d'uranyle. La séparation de l'acide oxalique peut se faire par adjonction d'un sel de calcium, par calcination. par action de $MnO^4K + SO^4H^2$, etc. Après quoi la recherche du sodium peut se faire immédiatement sans difficulté. L'acide oxalique est éliminé en même temps que l'acide phosphorique par application de la méthode de Bougault et Cattelain.

La réaction de la liqueur étudiée peut être à peu près quelconque

en raison de la présence d'une grande quantité d'acide acétique et d'acétate de magnésium, qui font du réactif un tampon efficace.

Voici une liste de solutions qui ont été soumises à l'action du réactif acétique urani-magnésien. Comme on pourra s'en convaincre, les restrictions à la spécificité de ce réactif sont rares et assez exceptionnelles, à moins de dépasser des concentrations très élevées. Les concentrations qui sont indiquées dans la liste suivante ne constituent nullement une limite : c'est d'une façon toute fortuite que la plupart des liqueurs ont servi à cet essai. L'essai a été effectué dans les conditions où se fait la recherche du sodium : mélange à volumes égaux et observation au bout de 5 minutes.

NO^3Ag		Précipité à partir de 0,5 0/0 Ag.	
NO^3Hg		Précipite encore pour 0,2 0/0 Hg.	
Cl^2Hg	5 0/0	Pas de précipité.	
$(NO^3)^2Pb$	10	—	
Cl^3Au	1	—	
Cl^4Sn	10	—	
Cl^2Sn	10	—	
SO^4Cu	5	—	
$(NO^3)^3Bi$	10	—	
SO^4Cd	10	—	
Cl^4Pt	1	Faible trouble cristallin.	
SO^4Mn	10	Pas de précipité.	
$(NO^3)^2Gl$	10	—	
SO^4Zn	10	En quelques instants, précipité jaune cristallin très abondant, en petites aiguilles.	
SO^4Zn	5	Pas de précipité.	
SO^4Co	10	—	
SO^4Ni	10	—	
SO^4Fe	10	—	
Cl^3Fe	30	—	coloration rouge.
Cl^3Al	32	—	
Cl^3Cr	10	—	
Cl^2Ba	10	—	sauf si le réactif contient SO^4.
$(NO^3)^2Sr$	10	—	—
$(NO^3)^2Ca$	10	—	
Cl^2Mg	20	—	
NO^3Li		Précipite à partir de 10 0/0.	
ClK		Précipite à partir de 20 0/0 environ.	
NO^3NH^4	34	Pas de précipité.	
ClO^3K (sat.)	7	—	
$(ClO^4)^2Mg$	10	—	
BrK	10	—	
IK	10	—	
PO^4K^2H		Précipité blanc jaunâtre gélatineux.	
AsO^4K^2H		— —	
AsO^3K^2H	10	Précipité immédiat.	
—	5	Pas de précipité.	
$C^2O^4H^2$		Précipité à partir de 1 0/0 environ.	
CNK	10	Louche jaune sale.	
—	5	Pas de précipité. A la longue, formation d'un louche à peine perceptible.	
$SCNK$	10	Pas de précipité	
$Fe(CN)^6K^4$		Précipité brun-rouge de ferrocyanure d'uranyle, se formant même à 0,5 0/0. Aux grandes dilutions, coloration rougeâtre.	
$Fe(CN)^6K^3$	10	Louche brun rouge très épais.	
—	2	Pas de précipité.	
SiF^6H^2	3	Précipité blanc jaunâtre, gelatineux.	
BO^3H^3 (sat.)	4	Pas de précipité.	
CrO^4K^2	10	—	
MnO^4K	3	—	
Molybdate NH^4	3	—	
Acide phosphomolybdique	10 0/0	Pas de précipité.	
— silicotungstique	5	—	
— phosphotungstique	10	Précipité cristallin.	
— —	5	Pas de précipité.	

De ces essais, il résulte que dans l'application du réactif proposé à une liqueur de concentration usuelle, seuls peuvent gêner, et

doivent être éliminés, parmi les cations, l'argent, le mercure monovalent, l'antimoine, et au-dessus de 1 0/0, le lithium. Parmi les anions, seuls sont gênants les phosphates, arséniates, oxalates, ferrocyanures et fluosilicates, qui peuvent être aisément éliminés en bloc par la méthode de Bougault et Cattelain à l'acétate de plomb (4).

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Toxicologie et de Travaux pratiques d'analyse qualitative).

Bibliographie

(1) A. Streng, *Chem. Zent. Bl.*, 1884, p. 495.
(2) A. Streng, *Chem. Zent. Bl.*, 1886, p. 488.
(3) Duflos, cité par J. Wehtheim, *Ann. Ch. Phys.*, 1844, (3), t. **11**, p. 49-71.
(4) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, 1872, t. **145**, p. 158.
(5) Rammelsberg, *Z. Kryst.*, 1884, t. **11**, p. 630.
(6) G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 1901, t. **24**, p. 93.
(7) R. Erb, *Z. Kryst.*, 1891, t. **19**, p. 284.
(8) E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1928, t. **43**, p. 136.
(9) E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1930, t. **43**, p. 382-405.
(10) A. Blanchetière, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 807.
(11) E. M. Chamot et H. A. Bedient, *Mikrochem.*, 1928, t. **6**, p. 13-21.
(12) R. Montequi et R. de Sadaba, *Anales Soc. esp. Fis. y Quim.*, 1931, t. **29**, p. 255-261.
(13) I. M. Kolthoff, *Chem. Abst.*, 1924, t. **18**, p. 510.
(14) I. M. Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 1927, t. **70**, p. 397-400.
(15) E. R. Calby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. **51**, p. 1965-1969.
(16) P. Feldstein et A. M. Ward, *Analyst*, 1931, t. **56**, p. 245-248.
(17) W. P. Malitzky et W. A. Tubakajew, *Mikrochem.*, (2), 1929, t. **1**, p. 334-336.
(18) E. Kahane et Mlle M.-R. Dumont, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1932, t. **14**, p. 1257-1272.
(19) E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1928, t. **43**, p. 425.
(20) F. Emich, *Lieb. Ann. Chem.*, 1907, t. **351**, p. 426-438.
(21) H. H. Barber et I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 3233-3238.
(22) J. Bougault et E. Cattelain, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1093.

(4) Le même réactif semble pouvoir donner de bons résultats pour le dosage du sodium. Deux essais ont été faits sur 2 cm³ d'une solution de ClNa à 5,465 mg. ClNa par cm³. Chaque prise d'essai a été additionnée de 20 cm³ de réactif. Après 48 heures (je me suis systématiquement placé dans des conditions aussi favorables que possible), le précipité a été recueilli, lavé à l'alcool et pesé. Résultats : 281,0 mg. et 280,5 mg. Théorie : 280,0 mg.

Ces précipités ont été incinérés. Ils ont laissé respectivement 62,04 et 62,05 0/0 de résidu. Théorie (pour un acétate triple hexahydraté) : 62,18 0/0.

N° 55. — Limites de fractionnement des nitrocelluloses; par MM. J. DUCLAUX et J. BARRIÈRE.

(31.3.1933.)

Par des fractionnements successifs, on obtient des fractions de tête dont la viscosité ne croît pas indéfiniment, mais tend vers une limite correspondant à un produit défini. La composition chimique de ce produit est identique à celle du produit initial, et sa solubilité n'est pas modifiée sensiblement.

La méthode de séparation par précipitation fractionnée, appliquée d'abord aux nitrocelluloses, puis aux acétates de cellulose, a déjà permis d'établir quelques relations entre la viscosité, la solubilité et la pression osmotique des diverses fractions. Parmi les questions non encore résolues, l'une est celle de la pluralité des celluloses ; nous ne savons pas si les divers échantillons de celluloses naturelles, ou de dérivés cellulosiques non dégradés, sont des mélanges d'un petit nombre ou d'un grand nombre de composants; ni par quoi diffèrent ces composants. Pour résoudre ces problèmes il suffirait, théoriquement, de pousser les fractionnements jusqu'à l'obtention de produits homogènes (c'est-à-dire ne pouvant plus être fractionnés); et d'étudier ces produits séparément.

Des essais restés inédits, faits en 1912 par Mme E. Wollman, ont montré qu'il serait difficile d'arriver par cette voie à un résultat général avec les seuls moyens d'un laboratoire. Après plusieurs dizaines de fractionnement et plusieurs mois de travail, aucun des produits obtenus ne pouvait être encore considéré comme homogène, et le poids de chacun était si petit qu'il était matériellement impossible de continuer les traitements. L'isolement de fractions définies s'étant ainsi révélé très laborieux, la recherche a dû être abandonnée ; pour la mener à bien il faudrait partir de plusieurs kilogrammes de nitrocellulose.

Nous avons repris ces essais en vue d'obtenir tout au moins une réponse sur un point particulier. Etant donné un échantillon quelconque de nitrocellulose, on peut, par une série de précipitations, en extraire des fractions de viscosité de plus en plus grande. Deux cas peuvent se présenter : ou bien la viscosité augmentera sans limite, ou bien elle tendra vers une limite. Dans ce dernier cas on aura obtenu un corps pur, au moins vis-à-vis de ce mode de fractionnement.

Nous sommes partis d'un échantillon de nitrocellulose (12,3 0/0 d'azote) ayant déjà subi un fractionnement dans une recherche antérieure et dont la viscosité spécifique, déjà élevée, était égale à 123. Nous rappelons que la viscosité spécifique est définie par la relation :

$$\text{Log}\ \eta = \log \eta_0 + 0{,}02\ \text{K}$$

dans laquelle η_0 est la viscosité du solvant pur (ici l'acétone), η celle de la solution à 2 grammes dans 100 cm³.

De nouveaux fractionnements ont été faits avec le plus de soin possible, par addition lente à la solution d'un mélange de 60 0/0 d'acétone et 40 0/0 d'eau. Pour les dernières opérations nous avons mis à profit les variations de température ; lorsque la précipitation ne se fait pas à la température du laboratoire, on peut, si les proportions d'eau et d'acétone sont convenables, la provoquer par refroidissement, et le fractionnement est alors particulièrement efficace.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Produit initial........................	K = 123
Premier fractionnement..............	135
Deuxième —	139
Troisième —	147
Quatrième —	147

La viscosité de la fraction de tête tend vers une limite. Cette fraction est donc un produit déterminé. Il reste à voir s'il est le même pour toutes les nitrocelluloses, au moins pour celles du même type (linters) ou s'il varie de l'une à l'autre.

Le dosage de l'azote par la méthode de Devarda a donné :

Produit initial	12,27 0/0
Quatrième fraction.....	12,28

Conformément aux résultats antérieurs, il n'y a pas de variation dans la teneur en azote : les fractions ont une composition chimique identique, bien que celle-ci ne corresponde à aucun rapport simple entre le nombre de restes glucose et le nombre des atomes d'azote. Ce rapport est ici de 1 à 2,34. Nos expériences ne fournissent donc aucun appui à la théorie, par ailleurs bien invraisemblable, d'après laquelle il n'y aurait qu'un ou deux degrés de nitration de la cellulose.

Nous avons étudié la solubilité des diverses fractions dans des mélanges en proportions variables d'alcool à 96° et d'éther à 65°. Pour le produit initial la solubilité était totale (0,5 de nitrocellulose dans 100 cm^3 à la température ordinaire) pour des proportions d'alcool comprises (en volumes) entre 7 0/0 et 80 0/0. Pour la fraction la plus visqueuse, les limites étaient 8 0/0 et 77 0/0. Les différences sont à peine supérieures aux erreurs possibles. Contrairement à ce qu'on aurait pu croire, l'élimination des constituants de faible viscosité est donc sans influence sur la solubilité. Nous avons également reconnu que la fraction la plus visqueuse conserve une solubilité parfaite dans l'acétate d'amyle, bien que la dissolution soit très lente.

N° 56. — Notes de laboratoire. — Préparation de la tétrahydropyrone; par MM. R. CORNUBERT et P. ROBINET.

(17.2.1933.)

Le présent exposé précise certaines données et apporte quelques améliorations concernant la préparation de l'acétonedioxalate d'éthyle, l'acide chélidonique et la pyrone.

Ayant eu besoin d'une quantité importante de tétrahydropyrone et ayant éprouvé quelques déboires lors de la préparation du premier terme de la série des dérivés intermédiaires, nous avons repris systématiquement cette préparation. Nous allons résumer ici nos résultats mais auparavant nous rappellerons que la tétrahydropyrone s'obtient par les réactions successives suivantes :

Oxalate d'éthyle → acétonedioxalate d'éthyle (xanthochélidonate d'éthyle) → acide chélidonique → pyrone → tétrahydropyrone.

1°. — *Préparation de l'acétonedioxalate d'éthyle.*

$$COOC^2H^5.C(OH)=CH.CO.CH=C(OH).COOC^2H^5$$

Nous avons voulu préparer ce corps par la méthode de Wilistätter et Pummerer (1) de condensation de l'acétone et de l'oxalate d'éthyle sour l'influence de l'éthylate de sodium, mais, à notre grande surprise, ce mode opératoire ne nous a pas donné satisfaction bien que nous pensions avoir suivi fidèlement les indications fournies par ces auteurs. Nous avons alors étudié cette préparation et avons fait les constatations suivantes :

a) *Un excès d'éthylate ne gêne pas.*

b) *Le degré de l'alcool employé est un facteur très important* (résultat déjà énoncé par Clark) (2).

Alcool absolu	R[t]	70 0/0
— à 99,2	....	30
— à 98	....	0

c) *La température de l'éthylate de sodium, lors de la préparation de l'acétonedioxalate d'éthyle à partir du dérivé sodé de l'acétonemonoxalate d'éthyle ne doit pas s'éloigner de 60°.*

Température : 60°	R[t].....	81 0/0
— 67°	.....	45

d) *Lors du traitement final il convient de substituer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique* (résultat déjà énoncé par Clark, loc. cit.).

Finalement nous avons adopté le mode opératoire suivant qui s'inspire en partie des travaux de Willstätter et Pummerer :

Dans la moitié de la solution alcoolique d'éthylate de sodium chaud (23 g. de sodium et 253 g. d'alcool absolu) qu'on emploie aussitôt terminée la dissolution du sodium, on ajoute en une seule fois le mélange de 29 g. d'acétone et de 73 g. d'oxalate d'éthyle et refroidit sous un courant d'eau jusqu'à prise en masse, ce qui se produit généralement en une minute. On ajoute aussitôt 87 g. d'oxalate d'éthyle, divise la masse et chauffe à 55° sans dépasser cette température, puis on verse d'un seul coup la deuxième portion

(1) Willstätter et Pummerer (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 3734)
(2) Clark (*J. Physic. Chemistry*, t. 12, p. 1).

d'éthylate portée à la température de 60° (on réchauffe si c'est nécessaire jusqu'à atteindre cette température et l'on agite vigoureusement jusqu'à dissolution). La température monte à 70-75°. On porte sur un bain-marie ; la prise en masse, en un produit jaune clair, se produit assez rapidement (de 15 minutes à 1 heure) Le dérivé sodé est versé dans 154 g. d'acide sulfurique de densité 1,23 et l'on procède à un broyage au sein de cette solution acide (3) ; on filtre, lave avec un peu d'acide sulfurique dilué, puis à l'eau, essore et laisse sécher à l'air. Il faut compter 10 jours de dessication à l'air pour avoir un produit rigoureusement sec (à partir du cinquième ou sixième jour la perte de poids n'est plus guère que de 1 à 2 g. par jour). On obtient ainsi 102 g. d'acétonedioxalate d'éthyle. Enfin, en précipitant par l'eau la solution aqueuse sulfurique provenant de l'essorage, on récupère 2 g. environ du même corps, soit au total 104 g., ce qui correspond à un rendement de 81 0/0 par rapport à l'acétone, c'est-à-dire sensiblement celui (110 g.) annoncé par Willstätter et Pummerer (mais en employant l'acide chlorhydrique).

Nous avons essayé d'obtenir l'acétonedioxalate d'éthyle en une seule opération. Dans la solution d'éthylate de sodium, on fait tomber le mélange d'acétone (14,5 g.) et d'oxalate d'éthyle (80 g.) et chauffe immédiatement à 75°. La prise en masse ne se produit que lentement et n'est pas totale. En traitant par l'acide chlorhydrique à 10 0/0, le rendement a été de 34 g. soit 53 0/0.

2°. — *Préparation de l'acide chélidonique.*

```
            CO
      HC  /    \  CH
         ||     ||
COOH.C    \    /   C.COOH
             O
```

La préparation de l'acide chélidonique a déjà été décrite en particulier par Claisen (4), Willstätter et Pummerer (5), Verkade (6). Son principe réside dans le chauffage de l'éther acétonedioxalique avec de l'acide chlorhydrique qui engendre le chéiidonate diéthylique qui s'hydrolyse ensuite.

Nous n'insisterons pas sur le traitement ultérieur d'autant plus que le produit brut de teinte rouge brique suffit pour la préparation de la pyrone. Par contre nous indiquerons que nous ne sommes pas tout à fait d'accord avec Willstätter et Pummerer sur le temps de chauffage nécessaire (3 heures d'après ces auteurs) en utilisant

(3) Il est nécessaire de bien broyer sinon il reste des portions brunes de dérivé sodé qui ne modifient pas le point de fusion mais gênent beaucoup lors de la préparation de l'acide chélidonique. Pour les éliminer, il faut reprendre par une solution sulfurique dans les mêmes conditions.

(4) Claisen (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1891, t. 24, p. 111).

(5) Willstätter et Pummerer (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 3740 1905, t. 38, p. 1461).

(6) Verkade (*Rec. trav. chim.* P.-B., 1924, t. 43, p. 883.

2 p. d'acide chlorhydrique concentré pour 1 p. d'éther acétonedioxalique ; nos essais réalisés avec 25 g. d'acétonedioxalate d'éthyle F : 102-103°, ont donné les résultats snivants (R^t brut 98 0/0) :

Durée du chauffage	T. de décomposition de l'acide obtenu	Durée du chauffage	T. de décomposition de l'acide obtenu
1/2 h.	228–230°	3 h.	238-240°
1	235-236	4	258-259
1 h. 1/2	235–236	5	260–262
2	238-240		

Pour atteindre le point de décomposition indiqué par Willstätter et Pummerer, il faut donc chauffer pendant 4 heures ; quant aux produits fondant à 238-240°, ils sont au moins très riches en chélidonate monoéthylique ; en distillant ces produits sur poudre de laiton, nous avons en effet isolé un corps ayant la composition du comanate d'éthyle, fondant à 103-104°, entraînable à la vapeur, insoluble dans l'éther de pétrole et le benzène même chauds. (*Analyse* : tr. H 0/0 4,57 ; C 0/0 57,35 th. p. $C^8H^8O^4$; H 0/0 4,76 ; C 0/0 57,10) (7). De plus si l'on prend un acide chélidonique fondant à 247-250° on trouve un mélange de comanate d'éthyle et de pyrone par distillation sur poudre de laiton.

Il faut donc chauffer pendant 4 heures et non pendant 3 en utilisant les quantités de réactifs indiquées par Willstätter et Pummerer, et il parait inutile d'utiliser 5 p. d'acide chlorhydrique pour 1 p. d'acétonedioxalate comme le préconise Verkade.

3°. — *Préparation de la pyrone.*

```
        CO
      /    \
  HC/        \CH
   ||        ||
  HC\        /CH
      \    /
        O
```

Pour préparer la pyrone, nous avons utilisé la méthode de Willstätter (8) : l'acide chélidonique desséché à 160° est pyrogéné après mélange avec 2 fois son poids de poudre de cuivre ; le rendement annoncé par cet auteur est de 75 0/0.

En suivant les indications de Willstätter nos rendements ont été de 62 à 72 0/0 en produit brut, mais le rendement brut a été porté à 89 0/0 en opérant de la manière suivante : On prépare un mélange intime de 20 g. d'acide chélidonique (desséché à 160° pendant 1 h.) et de 40 g. de poudre de cuivre et on le verse dans un ballon sur

(7) Le comanate d'éthyle fond à 103° d'après Ost (*J. prakt. Chem.*, t. **29**, p. 62), à 102° d'après Lieben et Haitinger, *Monatsh. Chem.*, 1885, t. **6**, p. 279. Ces derniers l'obtiennent par pyrogénation du chélidonate monoéthylique F : 223° (Haitinger et Lieben, *Monatsh. Chem.*, 1884, t. **5**, p. 339). — Willstätter et Pummerer (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. **37**, p. 3740).

(8) Willstätter (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. **37**, p. 3740 : 1905, t. **38**, p. 1461).

20 g. de pierre ponce fine. On chauffe lentement; la pyrone distille très propre ; le rendement en produit brut a été de 8,8 g. soit sensiblement 90 0/0.

Nous ajouterons que divers essais conduits avec de la poudre de laiton au lieu de poudre de cuivre, ont accusé un rendement de 20 0/0 environ plus faible qu'avec la poudre de cuivre ; enfin avec la poudre de zinc 20 g. d'acide chélidonique ont engendré 5 g. de pyrone brute qui ont fourni 3,3 g. de pyrone pure. Le résidu de distillation, après purification, a donné un solide se décomposant à 250°, mais dont le mélange avec l'acide chélidonique s'est décomposé à 220°. Peut-être s'agit-il d'acide comanique.

4°. — *Préparation de la tétrahydropyrone.*

```
        CO
  H²C/    \CH²
     |     |
  H²C\    /CH²
        O
```

L'hydrogénation de la pyrone en tétrahydropyrone n'a été encore réalisée que par Borsche (9) par catalyse en présence de palladium [le platine au contraire donne le tétrahydropyranol (10)].

Nous avons essayé d'hydrogéner avec des nickels formiques ; tous ceux préparés par nous d'après la technique mise au point par l'un de nous et M. Borrel d'après Brochet (11), ont donné des hydrogénations d'une lenteur décevante; par contre les nickels provenant d'un formiate commercial que nous essayons de reproduire, ont hydrogéné à une vitesse relativement notable. Néanmoins l'hydrogénation n'a jamais été totale et il a fallu finir en travaillant avec du palladium. La méthode de Borsche nous a donné satisfaction bien que cette hydrogénation au palladium ne soit pas non plus très rapide; 45 g. de pyrone pure ont exigé 5 catalyseurs provenant chacun de 2 cm³ de chlorure palladeux à 2 0/0 ; ils ont fixé 21,9 litres d'hydrogène en 43 h. 1/2. Nous ajouterons qu'un essai d'hydrogénation de pyrone brute au palladium n'a pas permis de fixer la moindre trace d'hydrogène.

La tétrahydropyrone ainsi obtenue a présenté les constantes suivantes :

Eb_{18} : 67-69° ; $d_{24,5}$: 1,0795 ; $n_D^{24,5}$; 1,4529. R. M. tr. 24, 75 ; th. 25,0.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(9) Borsche (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1915, t. 48, p. 682).
(10) Borsche et Frank (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 237).
(11) Cornubert et Chr. Borrel (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 321).

N° 57. — Etude critique du salicylate percérique; par M. A. FOUCHET.

(18.2.1933.)

Dans une précédente note (1) nous avons discuté l'interprétation que donne Lortie de l'action des sels cériques sur les corps à fonction alcool, nous nous proposons ici d'examiner un nouveau corps décrit par Lortié, « le salicylate percérique ».

Sa qualité de percérique, son mode de préparation, nous ayant fait douter de son identité, nous avons répété sa préparation suivant Lortie et étudié ses propriétés, nous avons acquis la certitude de l'inexistence du salicylate percérique.

Voici le mode de préparation auquel s'est arrêté Lortie. Mélanger en proportions déterminées, carbonate de sodium, nitrate cérique ammoniacal, salicylate de sodium préalablement secs, ajouter l'eau, on constate alors une effervescence notable et l'apparition d'un produit brun chocolat insoluble dans l'eau.

Le produit lavé et séché présente la composition centésimale :

Ce 0/0, 33,09 ; C 0/0, 29,12 ; H 0/0, 2,92 ; O 0/0, 34,87

et Lortie lui assigne la formule suivante : $Ce^2O^3(C^6H^4CO^2O)^3.6H^2O$ et indique quelques-unes de ses propriétés.

« Avec les acides sulfurique ou nitrique concentrés, il donne un dégagement d'oxygène ».

« Il brûle facilement quand on le chauffe au-dessus de 200°. »

Aucun de ces deux caractères ne permet d'affirmer qu'il s'agit d'un salicylate percérique.

Noue avons répété cette préparation et obtenu un produit exactement semblable comme aspect et comme composition, nous persistons à penser que ce n'est pas un corps pur, car nous n'avons, en effet, aucun critérium de sa pureté.

Pour définir ce sel il faudrait montrer :

1° Qu'il contient tout son carbone à l'état d'acide salicylique ;

2° Qu'il est à l'état supérieur d'oxydation;

3° Qu'il ne se forme pas en l'absence d'oxygène.

Recherche de l'acide salicylique. Action des acides. — L'acide acétique dilué au demi n'attaque pas ce corps, les acides minéraux dilués à la concentration normale l'attaquent peu, les acides concentrés au demi ou au tiers l'attaquent avec effervescence et dégagement de CO^2 et *non d'oxygène.*

Ce dégagement de CO^2 peut être interprété de deux façons :

a) Si nous avons un sel, soit cérique, soit percérique mélangé à une matière organique, nous pouvons avoir en présence d'acide concentré une oxydation analogue à une oxydation chromique qui expliquerait le dégagement de CO^2.

(1) A. Fouchet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1933, t. 53, p. 218.

b) Nous pourrions aussi supposer que le cérium est à l'état de carbonate donnant un dégagement de CO^2 avec les acides, nous devons toutefois constater que ce produit n'est pas attaqué par l'acide acétique au demi.

Action du CO^3Na^2 dissous. — Le salicylate percérique trituré avec une solution de CO^3Na^2 donne de suite un précipité blanc que nous avons identifié au carbonate céreux et une matière colorante brune qui reste en solution (aucun dégagement gazeux ne se produit). Ce précipité lavé et centrifugé nous a donné une quantité de cérium de 0,320 g. correspondant sensiblement à celle contenue dans le produit original et dosée par calcination, nous avons le droit d'en déduire que dans ce composé tout le Ce est à l'état céreux.

La solution brune dans le carbonate de sodium ne permet d'y déceler que des traces d'acide salicylique et une substance brune provenant de l'oxydation alcaline de l'acide phénol.

Essai de formation en l'absence d'oxygène. — Nous avons mélangé avec précaution les trois constituants préalablement desséchés. Le tout a été placé dans une cloche à vide où l'on a, en outre, placé un mélange potasse + pyrogallol pour absorber le restant d'oxygène.

Ces précautions étant prises, le mélange a été additionné d'eau et nous avons pu observer les mêmes phénomènes qu'à l'air libre: vive effervescence et brunissement de la masse.

Une remarque s'impose quand on examine la formation à l'air libre du salicylate percérique ; dans le mélange salicylate, nitrate cérique, carbonate, il se fait un vif dégagement de CO^2 et la coloration brune apparaît de suite avec son intensité. Il semble donc difficile d'admettre *a priori* une autoxydation dans de telles conditions.

En résumé ce composé rouge brun est un mélange contenant du carbonate céreux, sans doute mélangé de produits brunâtres de destruction de la fonction phénol et contenant en outre quelque peu d'acide salicylique inaltéré.

L'ensemble de ces faits expérimentaux qui nous permettent de conclure à l'inexistence du salicylate percérique obtenu par ce mode de préparation, ne doit pas faire oublier qu'il existe bien une combinaison colorée formée en milieu alcalin et résultant de l'action du salicylate sodique dissous sur le céricarbonate de sodium ; que ce corps signalé déjà par Orlow et par Lortie (2) doit être un cérisalicylate dont la formule pourait être établie en reliant au cérium les fonctions oxhydryles concurremment avec les fonctions carboxylées.

Ceci sous la réserve de connaître (si l'on peut isoler ce corps) la proportion de composé cérique associé au dérivé salicylique.

(Ecole de Médecine d'Angers.)

(2) Lortie, *Ann. chimie*, 1930 (10), t. 14, p. 407.

N° 58. — Oxydation catalytique de composés organiques en vapeur, I. Toluène, ses dérivés et homologues ; par M. Gaston CHARLOT.

(21.2.1933.)

La plupart des catalyseurs déterminent, sur un mélange d'air et de toluène ou de corps voisins, la formation de produits d'oxydation partielle et en même temps de gaz carbonique et d'eau, produits de combustion totale.

Pour un catalyseur donné, la part d'oxydation complète définie par le volume de gaz carbonique formé en un temps déterminé à une température donnée, est sensiblement constante et indépendante, entre certaines limites, de la substance à oxyder et, dans une certaine mesure, de la concentration de cette substance et du débit gazeux.

L'oxydation partielle reste, dans tous les cas, du même ordre de grandeur pour un même catalyseur. Elle est d'autant plus grande que la substance comporte des chaînes latérales plus nombreuses et plus ramifiées.

Mode opératoire. — La méthode que j'ai employée dans l'étude de l'oxydation catalytique du toluène (1) est applicable aussi à d'autres oxydations en phase gazeuse.

En effet, dans la plupart des cas, nous retrouvons les mêmes difficultés que dans le cas du toluène. Si l'on dose les produits condensés de la réaction comme on l'a fait le plus souvent au cours de semblables études, on rencontre les inconvénients suivants :

1. — Transformation faible dans la plupart des réactions d'oxydation catalytique en phase vapeur, d'où petites quantités de produits formés avec un appareillage de laboratoire.

2. — Difficulté de recueillir ces produits qui, en grande partie, passent à travers les dispositifs de condensation à l'état de brouillard ou de fumées. Un dispositif d'absorption (charbon actif, gel de silice, etc.) devient nécessaire.

3. — La réaction ne peut être suivie à chaque instant comme cela est possible avec la méthode indirecte que j'ai appliquée au toluène. Or, l'activité du catalyseur peut varier au cours du temps.

Même en adoptant cette méthode, il reste un certain nombre de précautions à prendre si l'on veut comparer efficacement les résultats obtenus. En particulier, les catalyseurs doivent être rigoureusement définis quant à leur mode de préparation. Les concentrations doivent être telles qu'aucun des corps réagissants, oxygène ou corps à oxyder, ne vienne à manquer. Les débits doivent être suffisamment rapides pour que toute la surface du catalyseur fonctionne normalement. La température du catalyseur doit être définie et mesurée exactement. Le catalyseur doit rester semblable à lui-même.

Oxydation des homologues du benzène et de quelques-uns de ses

(1) G. CHARLOT, *Bull. Soc. chim.*, 1932 (4), t. 51, p. 1007.

dérivés. — Nous avons étudié les composés suivants : ortho- et paranitrotoluènes, ortho- et parachlorotoluènes, *o*-bromotoluène, ortho-, méta- et paraxylènes, éthylbenzène, paracymène, cumène.

Nous ne décrivons pas à nouveau pour chacun de ces composés, les précautions à prendre en ce qui concerne la composition des mélanges gazeux et les causes d'erreur. Elles sont à peu près les mêmes que dans le cas du toluène. L'appareillage reste sensiblement le même : carburateur, débitomètre, tube de catalyse, dispositif de prises de gaz.

Les essais ont porté sur des catalyseurs caractéristiques, déjà étudiés avec le toluène : acide tungstique et acide vanadique, tous deux très actifs, l'acide vanadique donnant un peu plus de combustion totale ; bioxyde d'étain beaucoup moins actif ; oxyde de chrome ; oxyde de cobalt, celui-ci agissant à basse température.

Les composés à oxyder sont d'abord essayés à blanc, de façon à déterminer la part d'oxydation qui se produit éventuellement sans intervention d'aucun catalyseur.

La température du carburateur est telle que la tension partielle de la substance dans le mélange gazeux soit dans tous les cas d'environ 12 cm de mercure.

A. — *Dérivés du toluène.*

Nitrotoluènes. — Les réactions globales qui se produisent sont les suivantes :

$$C^6H^4<^{CH^3}_{NO^2} + 9O^2 \rightarrow 7CO^2 + NO^3H + 3H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{NO^2} + O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CHO}_{NO^2} + H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{NO^2} + 3/2O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CO^2H}_{NO^2} + H^2O$$

Les quantités d'oxygène mises en jeu sont les mêmes que pour l'oxydation du toluène.

Paranitrotoluène. — Température du carburateur 140°, soit une concentration de 1000 milligrammes environ par litre d'air.

Un essai à blanc nous montre qu'il se forme un peu de goudrons à partir de 350°, sans absorption importante d'oxygène.

Orthonitrotoluène. — Température du carburateur 165°, soit une concentration voisine de 1.000 milligrammes par litre d'air.

Orthochlorotoluène. — Les réactions globales sont les suivantes :

$$C^6H^4<^{CH^3}_{Cl} + 17/2O^2 \rightarrow 7CO^2 + ClH + 3H^2O$$

avec possibilité, suivant le catalyseur d'une oxydation partielle de ClH lui-même.

$$C^6H^4<^{CH^3}_{Cl} + O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CHO}_{Cl} + H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{Cl} + 3/2O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CO^2H}_{Cl} + H^2O$$

La combustion totale exige un peu moins d'oxygène que dans le cas du toluène.

Température du carburateur 100° ; concentration d'environ 1.000 mg. par litre d'air.

B. — *Homologues du benzène.*

1. *Xylènes.* — Les réactions globales qui interviennent sont les suivantes :

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3} + 21/2O^2 \rightarrow 8CO^2 + 5H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3} + O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CHO}_{CH^3} + H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3} + 3/2O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CO^2H}_{CH^3} + H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3} + 2O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CHO}_{CHO} + 2H^2O$$

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CH^3} + 3O^2 \rightarrow C^6H^4<^{CO^2H}_{CO^2H} + 2H^2O$$

o-Xylène. — Avec l'o-xylène, la dernière réaction donne l'anhydride phtalique. On peut constater aussi la présence de faibles traces d'acide benzoïque, mais les quantités en sont si faibles que nous n'en tiendrons pas compte dans le calcul.

Comme précédemment, nous réunirons en bloc tout l'oxygène qui est passé dans les oxydations partielles diverses, dont la plus importante est celle qui donne le diacide.

A blanc, quelque peu d'oxydation à partir de 400°.

Température du carburateur 85°, soit une concentration de 750 mg. par litre d'air.

Méta et paraxylènes. — Carburateur : 90° environ ; concentration : 750 mg. par litre d'air.

Cumène. — Température du carburateur 100° ; concentration 850 mg. par litre d'air.

Paracymène. — 110° ; 950 mg. par litre d'air.

C. — *Diphénylméthane.*

Température du carburateur 175° ; concentration : 1250 mg. par litre d'air.

A blanc, légère oxydation partielle à partir de 400°.

Essais avec l'acide tungstique pour catalyseur. — Les conditions expérimentales sont les suivantes : Le catalyseur est placé dans une nacelle ayant pour dimensions : surface 6 cm², profondeur 5 mm

Débit gazeux : 30 cm³ d'air par minute.

Toluène. — Le résultat est le suivant :

Températures	Oxygène 0/0 utilisé en : Combustion totale	Oxydation partielle
250°	0	traces
300	0	8
370	18	38

Ces résultats sont portés en graphique.

Para et ortho-nitrotoluènes. — Les résultats sont semblables aux précédents jusqu'à 350°.

o-bromo, o-chloro et parachlorotoluènes. — Même oxydation partielle et même oxydation totale que dans le cas du toluène.

o-Xylène.

Températures	Oxydation totale 0/0	Oxyd. partielle 0/0
200°	0	0
250	0	traces
300	0	35
350	22	36

Voir le graphique correspondant.

On remarque ici que la quantité d'oxygène employée pour l'oxydation partielle est plus grande que pour les composés précédents.

m- et p-Xylènes. — Résultats analogues.

L'activité de l'acide tungstique vis-à-vis du xylène est la même que dans le cas du toluène, en ce qui concerne l'oxydation totale.

Pour l'oxydation partielle, les températures auxquelles agit le catalyseur restent les mêmes, mais dans le cas du xylène, la quantité d'oxygène dépensé est plus grande.

Cumène. — Voir les résultats portés sur le graphique.

Même oxydation totale que pour les autres composés; oxydation partielle encore plus intense que pour le xylène, mais à des températures correspondantes.

Cymène. — Dans ce cas, l'oxydation partielle est encore supérieure à celle qu'on a constatée dans le cas du cumène. L'oxydation totale paraît légèrement supérieure, mais sans doute une petite quantité de gaz carbonique provient de la décomposition spontanée des produits intermédiaires formés.

Avec les autres catalyseurs : Cr^2O^3, SnO^2, pour lesquels l'oxydation partielle est faible, cette différence n'existe pas.

o-Crésol et o-toluidine. — Résultats se rapprochant de ceux obtenus avec le xylène et le cumène.

Diphénylméthane. — Mêmes résultats qu'avec le toluène. Cependant on peut observer ici que les deux réactions fondamentales :

$$C^6H^5CH^2C^6H^5 + O^2 \rightarrow C^6H^5COC^6H^5 + H^2O$$

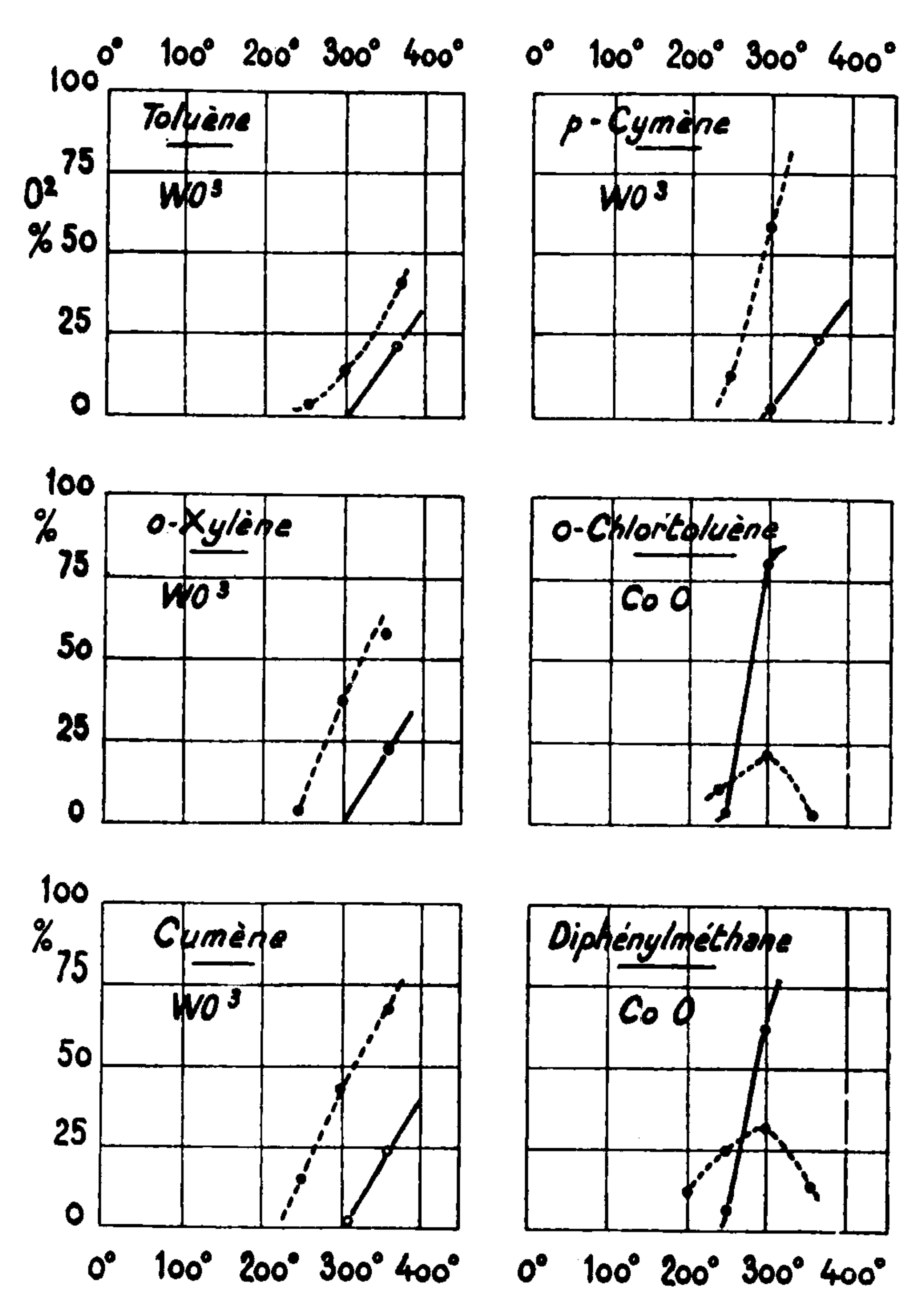
$$C^6H^5CH^2C^6H^5 + 16O^2 \rightarrow 13CO^2 + 6H^2O$$

consomment des quantités d'oxygène très différentes pour une même quantité de diphénylméthane.

La ressemblance d'action de WO^3 sur le toluène, le xylène, le

cumène et le cymène ressort très manifestement de l'aspect des graphiques.

Essais avec l'oxyde de cobalt. — Avec le toluène, les nitrotoluènes et l'orthochlorotoluène, les résultats sont sensiblement identiques.



L'oxydation totale est représentée en trait plein, l'oxydation partielle en pointillé

o-Chlorotoluène.

Températures	Oxydation totale 0/0	Oxydation part. 0/0
200°	0	0
250	4	10
300	80	20
350	100	

Avec le xylène, le cymène mêmes résultats. De même avec le diphénylméthane, pour lequel les résultats sont portés en graphique.

Essais avec d'autres catalyseurs. — Avec SnO^2, Cr^2O^3, V^2O^5, etc..., les résultats sont analogues. Pour un catalyseur donné l'oxydation totale reste la même, quel que soit le composé essayé.

L'oxydation partielle croît dans le cas des composés à chaînes latérales xylène, cumène, cymène, mais reste néanmoins caractéristique du catalyseur.

Conclusions. — Les expériences confirment bien, dans leur ensemble, la règle posée au début de cette note, à savoir que dans la catalyse oxydante d'un composé organique, la part de l'oxydation partielle et celle de l'oxydation totale sont bien plus caractéristiques du catalyseur que du corps à oxyder.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Ecole de Physique et Chimie.)

N° 59. — Oxydation catalytique de corps organiques en vapeur. — II. Oxydation de composés divers; par M. Gaston CHARLOT.

(21.2.1933.)

La règle établie dans la première partie de ce travail sur des corps voisins du toluène est ici étendue et reconnue valable pour des substances diverses : diphénylméthane, acide benzoïque, benzène, naphtalène, alcool éthylique, alcool benzylique, etc.

On s'est appuyé sur cette règle pour établir une échelle d'activité des catalyseurs oxydants (1).

Les substances essayées ont été les suivantes : benzène, naphtalène, acide benzoïque, alcool benzylique, heptane, alcool éthylique.

Nous nous sommes trouvés dans l'obligation de préparer de nouvelles quantités de catalyseur à l'occasion de ces essais. En raison de l'influence du mode de préparation des oxydes sur leur activité nous avons dû déterminer à nouveau l'influence de ces nouvelles préparations catalytiques sur quelques corps déjà essayés : toluène, xylène, diphénylméthane.

Les catalyseurs employés ont été choisis aussi différents que possible les uns des autres :

1. — Oxyde de nickel provenant de la calcination à 450° de l'hydroxyde pur. Cet oxyde est actif à basse température.

2. — Magnésie provenant du nitrate pur et anhydride molyb-

(1) G. Charlot, *Bull. Soc. chim.*, 1933, (4), t. 53, p. 577.

dique, de la calcination du molybdate d'ammonium, corps peu actifs, l'un réductible, l'autre irréductible.

3. — Enfin, l'anhydride tungstique pur, moins actif que l'anhydride précipité des tungstates alcalins. Il agit notablement dès 300°.

Tous ces catalyseurs ont été préparés en grande quantité de telle façon que l'oxyde provenant d'une même préparation suffise à tous nos essais.

Conditions expérimentales : Même appareillage que pour l'oxydation du toluène et de ses dérivés, même dispositif de prise des gaz.

Catalyseur placé dans une nacelle de porcelaine de surface 6 cm² et d'épaisseur 5 mm.

Débit 30 cm³ d'air par minute.

La concentration de la substance à oxyder est telle que la pression partielle dans le mélange soit, en tous les cas, d'environ 12 cm³ de mercure.

Calcul des résultats. — En raison de la multiplicité des réactions d'oxydation subies par certains composés, la méthode d'investigations adoptée ne permet plus qu'approximativement dans certains cas, de déterminer l'oxydation partielle.

Nous opérons alors comme il suit :

Le volume de gaz carbonique formé est mesuré puis ramené — comme précédemment — à un litre d'air entrant dans l'appareil.

Même calcul en ce qui concerne l'oxygène restant et la quantité d'oxygène disparu.

La quantité d'oxygène disparu en combustion partielle peut être connue en comparant la quantité d'oxygène consommé et la quantité de gaz carbonique formé.

On n'a donc qu'une idée de l'ordre de grandeur de l'oxydation partielle ; mais cette indication est tout de même précieuse, quand on sait que cette oxydation partielle varie dans de très grandes proportions pour différents catalyseurs.

Comme dans notre précédent travail, un essai à blanc a été effectué d'abord sur chacune des substances pour fixer le degré éventuel d'oxydation subi en l'absence de catalyseur. L'indication qui suit le nom du corps désigne la température de carburation à laquelle sa tension partielle dans l'air atteint 12 cm de mercure.

Toluène : 54°. A blanc aucune oxydation jusqu'à 450°.

Xylène : 85°. Pas d'oxydation jusqu'à 400°.

Cymène : 120°. Oxydation partielle à partir de 400°.

Diphénylméthane : 175°. Oxydation partielle à partir de 400°.

Acide benzoïque : 180°. Oxydation totale appréciable déjà à 400°.

Alcool benzylique : 135°. Oxydation partielle importante dès 300° ; oxydation totale appréciable dès 300°.

Naphtalène : 140°.

Benzène : 30°. Oxydations négligeables jusqu'à 400°.

Heptane : 45°. Oxydation partielle très importante ; à 300° elle consomme tout l'oxygène. Oxydation totale faible à 300°, déjà importante à 350°.

Ethanol : 40°. Oxydation partielle importante à 350° ; oxydation totale commençante à 350°-400°.

Les résultats qui figurent dans le tableau sont calculés en centimètres cubes de gaz carbonique formé en une heure.

Dans ce tableau, ne figurent pas les déterminations qui correspondent à des conditions telles qu'une oxydation totale se produise sans catalyseur. Ne figurent pas non plus les cas où nous avons constaté un empoisonnement du catalyseur.

		Toluène	Xylène	Diphénylméthane	Benzène	Naphtalène	Ethanol *	Alcool benzylique	Heptane	Acide benzoïque
MgO	350°	0	0	0	15	0	9		15	15
	400	90	90	54	70	30	45	75	30	90
	450	165	171	120	—	—	—	—	—	—
NiO	250	45	15	15	60	87	90	24	90	36
	300	165	54	195	190	120	—	90	—	168
	350	225	219	300	300	156	—	—	—	210
Ni réduit	250	174	144	90	175	252	185	114	—	159
MoO^3	350	6	18	0	8	9	8	10		0
	400	30	30	18	31	27	42	90		39
	450	75	66	63	56	63	—	—		—
WO^3	300	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	350	90	84	105	57	36	60	75	60	45
	400	150	144	210	175	90	165	144	90	126

En ce qui concerne la précision de ces déterminations, la seule cause importante d'erreur provient de la surchauffe du catalyseur dont, après expérience, nous évaluons l'ordre de grandeur à 10°.

Il arrive d'autre part que les résultats soient faussés par la présence d'un peu d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures gazeux ; tel est le cas de l'éthanol et c'est pourquoi les nombres qui se rapportent à lui dans le tableau ont été affectés d'un signe *.

Conclusions. — Ainsi, comme on l'avait constaté précédemment sur les composés voisins du toluène, chaque catalyseur a une action particulière sensiblement indépendante de la substance à oxyder.

Autrement dit pour un catalyseur donné le volume de gaz carbonique formé en un temps déterminé, à une température donnée, est sensiblement constant et indépendant, entre certaines limites, de la substance à oxyder, de la concentration de cette substance et, dans une certaine mesure, du débit gazeux.

Cette règle n'est vraie d'ailleurs qu'entre certaines limites. Nous avons vu pour le toluène que le catalyseur ne fonctionne normalement qu'entre certaines limites de concentration et de durée de contact.

Ainsi, le catalyseur agit comme s'il communiquait à l'oxygène deux formes d'activité différentes, qui déterminent les réactions d'oxydation partielle d'une part et la combustion totale d'autre part.

La quantité d'oxygène qui produit la combustion totale est sensiblement constante dans un temps donné, à une température donnée.

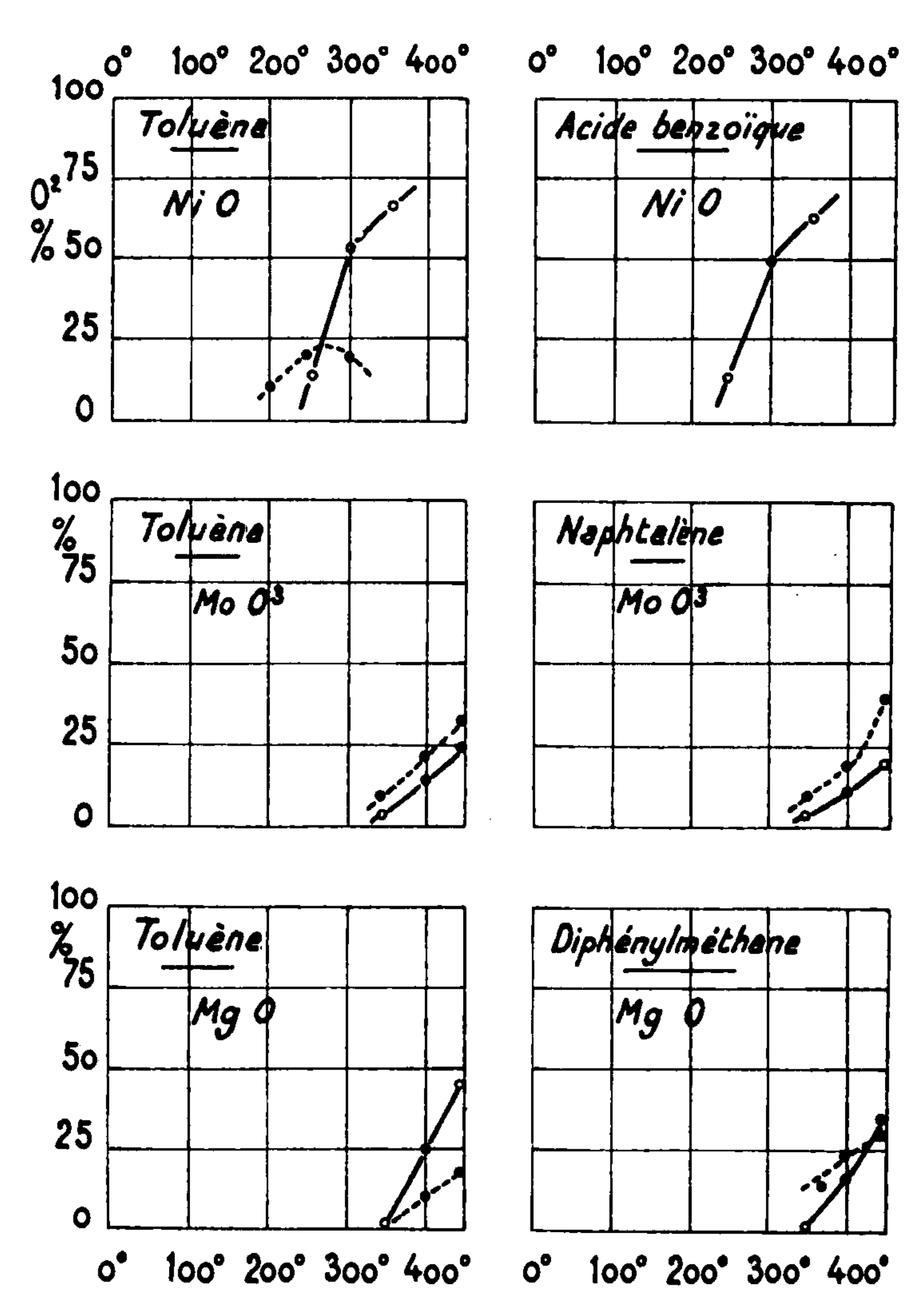
Echelle d'activité des catalyseurs d'oxydation. — D'après ce qui précède, il est possible de dresser une échelle d'activité des catalyseurs qui, une fois posée, laisse prévoir ce qui se passe avec d'autres composés organiques.

Elle n'est valable, en ce qui concerne un catalyseur donné,

qu'autant que l'on définit en même temps son mode de préparation d'une façon précise.

La plupart des oxydes ont des activités très voisines l'une de l'autre quant à la combustion totale.

Pour l'oxydation partielle, les résultats sont bien moins nets ;



L'oxydation totale est représentée en trait plein, l'oxydation partielle en pointillé.

cependant, on peut prévoir au moins, approximativement d'après ce qui se passe dans ie cas précis du toluène, les résultats que donnent d'autres substances.

Activité de quelques catalyseurs :

Température	Catalyseur	Oxydation totale	Oxydation partielle dans le cas du toluène
A 250°	Ni	49	—
	WO^3	0	2
	MoO^3	0	0
	MgO	0	0
A 300°	Ni	420	—
	WO^3	0	12
	MoO^3	0	1
	MgO	0	0
A 350°	Ni	1800	—
	WO^3	23	30
	MoO^3	2	8
	MgO	0	0
A 400°	Ni	4000	—
	WO^3	40	60
	MoO^3	9	18
	MgO	25	10

Avec certains oxydes comme ceux de nickel et de cobalt, l'oxydation totale est si intense dès 300-400° qu'il ne reste plus d'oxygène disponible. Pour les comparer aux autres oxydes à ces températures, il faut augmenter considérablement le débit gazeux pour réduire l'oxydation totale à une valeur inférieure à 100 0/0.

(Laboratoire de Chimie Générale de l'Ecole de Physique et Chimie.)

N° 60. — Contribution à l'étude des choleatanola (*a*); par M. G. VAVON et Mlle Bolealawa JAKUBOWICZ.

23.2.1933.

Ce travail contient une étude : 1° de l'hydrogénation catalytique de la β-cholestanone; 2° de la préparation de l'ε-cholestanol; 3° des vitesses de réaction des β- et ε-cholestanols ainsi que de leurs éthers-sels.

La saponification alcaline des éthers est plus rapide dans la série β tandis que la déshydratation et l'oxydation chromique est plus lente pour le β-cholestanol que pour son isomère.

Ces résultats analogues à ceux qui ont été obtenus pour les cyclanols α substitués cis et trans, conduisent à donner au β-cholestanol la structure trans et à l'ε-cholestanol la structure cis (OH par rapport au carbone 6 du cycle pentagonal).

Nous avons entrepris ce travail afin de voir si les résultats obtenus précédemment (1) dans l'étude des cyclohexanols *cis-trans* (cyclohexanols, cyclopentanols, alcools terpéniques) étaient valables pour des molécules beaucoup plus grosses et plus compliquées, comme celles des cholestanols de formule $C^{27}H^{47}OH$.

(*a*) Ces résultats ont déjà été communiqués à la Société de Chimie, séance du 12 décembre 1931, de la Section de Nancy. Voir également la thèse d'Université de Mlle Boleslawa Jakubowicz, Nancy, le 11 octobre 1932.

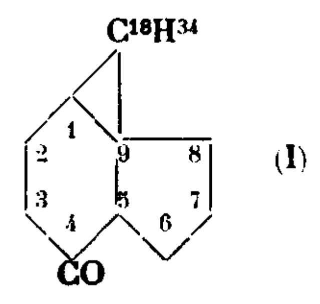
(1) V. ce *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 666, 924, 1138; 1927, t. **41**, p. 357, 1638; 1928, t. **43**, p. 667; 1929, t. **45**, p. 764, 961; 1930, t. **47**, p. 901; 1931, t. **49** p. 567, 998, 1853; 1932, t. **51**, p. 644.

La détermination éventuelle de l'isomérie de ces alcools présentait d'ailleurs quelque intérêt, par suite de l'importance des stérols et leurs dérivés au point de vue biologique.

L'étude des cyclanols simples α substitués a conduit aux conclusions suivantes : 1° on obtient les deux alcools en hydrogénant la cyclanone, par le sodium et l'alcool pour le *trans*, par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique pour le *cis*; 2° les dérivés sodés des alcools s'isomérisent par chauffage à 200°, en donnant un mélange très riche en dérivé *trans*; 3° l'éthérification des alcools en présence de catalyseur, et surtout la saponification de leurs éthers-sels, sont plus rapides dans la série *trans*, tandis que la déshydratation des alcools par l'acide sulfurique et leur oxydation chromique sont plus rapides dans la série *cis*.

Les deux alcools étudiés ici, le β et l'ε cholestanols, déjà préparés, le premier par Willstätter (2), le second par Windaus (3), correspondent à une même cétone, la β-cholestanone.

Si l'on admet pour cette cétone la formule (I) qui lui est généralement attribuée, les deux cholestanols β et ε qui ne diffèrent que par la structure du groupe CHOH, droit dans l'un, gauche dans l'autre, présentent l'isomérie *cis-trans* dans la position de l'oxhydryle par rapport au carbone 6 du cycle pentagonal, et sont par suite susceptibles de montrer dans leurs propriétés des différences analogues à celles qui ont été indiquées ci-dessus.



(I)

Préparation des cholestanols et de leurs éthers. — Nous avons préparé le β cholestanol en hydrogénant, comme l'avait fait Willstätter, le cholestérol par le noir de platine.

Pour l'ε cholestanol, nous avons cherché un procédé plus pratique que celui de Windaus. Cet auteur isomérise partiellement le dérivé sodé du β cholestanol sous l'influence de la chaleur et sépare les deux alcools par la digitonine qui précipite le β cholestanol de la solution alcoolique du mélange. Cette préparation a l'inconvénient de mettre en œuvre un produit coûteux, et de ne donner qu'un faible rendement, 10 0/0.

L'hydrogénation catalytique de la β cholestanone, obtenue par oxydation chromique du β cholestanol, permet une préparation plus facile de l'ε cholestanol. Le produit brut d'hydrogénation est un mélange des deux alcools β et ε dont les proportions varient beaucoup suivant les conditions expérimentales. La présence d'acide chlorhydrique, ainsi qu'une grande activité du catalyseur,

(2) Willstätter, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, t. 41, p 2199.
(3) Windaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 2384.

favorisent la formation de l'ε cholestanol. La proportion de ce dernier, dans 17 préparations faites dans l'oxyde de butyle, a varié de 65 à 95 0/0. Après 2 ou trois cristallisations dans l'alcool, on obtient l'ε cholestanols pur (F. 183-184°) avec un rendement moyen de 50 0/0.

Signalons qu'une hydrogénation par le noir de platine, de la bromocholestanone, a donné d'emblée l'ε cholestanol pur.

Nous avons préparé denx éthers-sels de chaque alcool, l'isovalérate et le benzoate, par action de l'anhydride ou du chlorure en présence de pyridine. Ces 4 éthers sont droits comme le β et l'ε cholestanol; seul le benzoate β présente 2 points de fusion 135° et 155°, avec formation transitoires de cristaux liquides.

Vitesses de réactions. — L'*éthérification* par l'anhydride acétique ou par l'acide acétique en présence d'acide chlorhydrique, a donné des résultats peu différents pour les deux alcools, la vitesse pour le β étant un peu plus grande dans le premier cas, un peu plus faible dans le second.

Dans la *saponification* des éthers par la soude alcoolique, les différences sont plus nettes: les constantes de vitesse à 69° sont en effet de :

	β	ε
Benzoate........................	14,8	6,2
Isovalérate......................	7.2	4,2

La *déshydratation* des alcools par l'acide sulfurique dilué dans l'oxyde de butyle est plus rapide pour l'ε, surtout à basse température. Ainsi, le temps nécessaire pour déshydrater 50 0/0 de l'alcool est de :

	β	ε
$t = 140°$ (SO^4H^2 $c = 1$ 0/0)..........	280 min.	43 min.
$t = 160°$ (SO^4H^2 $c = 0.5$ 0/0)........	57	29

L'*oxydation* des alcools par l'acide chromique dans l'acide acétique est ici, comme dans le cas des cyclanols, d'autant plus rapide que l'acide contient moins d'eau; nous n'avons pu employer que l'acide à 90 0/0 et à 95 0/0, les cholestanols étant trop peu solubles dans les acides plus aqueux, et la réaction trop rapide dans l'acide pur.

Dans les deux cas étudiés, l'ε cholestanol s'oxyde bien plus vite que le β : le temps en minutes nécessaire à l'oxydation de 50 0/0 de l'alcool est de :

	β	ε
$t = 25°$ Acide à 90 0/0....................	590	70
— — 95 0/0....................	150	10

Les résultats précédents, obtenus dans l'hydrogénation de la cétone, la saponification des éthers, la déshydratation et l'oxydation des alcools, sont analogues à ceux qui ont été rappelés plus haut pour les cyclauols. Il en est de même pour le faible taux en ε cholestanol obtenu par Wiudaus dans l'isomérisation par la chaleur du dérivé sodé β.

Si l'on admet que c'est bien la structure de la molécule au voisinage de la fonction alcool qui est responsable ici, comme dans le eas des cyclanols simples, des différences dans les propriétés des deux isomères, *on est amené à donner au β cholestanol la structure trans, à l'ι cholestanol la structure cis* (OH par rapport au carbone 6 du cycle pentagonal).

Partie expérimentale.

β *Cholestanol.* — Dans nos premiers essais sur le cholestérol commercial Poulenc, l'hydrogénation s'était montrée laborieuse par suite d'un empoisonnement rapide du platine. Une cristallisation dans l'alcool suffit à éliminer les substances nocives; la purication ne porte d'ailleurs que sur des traces d'impuretés, le point de fusion, F. 148°, n'est pas modifié, et l'on recueille 95 0/0 du produit initial.

Avec le cholestérol ainsi purifié, l'hydrogénation est rapide : 16 g. de cholestérol dissous dans 270 cm³ d'éther, agité avec 2 g. d'un bon noir de platine, fixent le volume d'hydrogène théorique, 1 litre en une demi-heure. Après cristallisation du produit brut dans l'alcool, on recueille 13 à 14 g. de β cholestanol fondant à 140-141°.

Nous avons constaté, comme l'avait fait Willstätter qu'il est nécessaire, avant de prendre le point de fusion, de sécher cet alcool avec beaucoup de soin, car il retient facilement des traces d'eau, et le point de fusion peut s'abaisser de ce chef jusqu'à 120°.

Le β cholestanol, en solution dans le chloroforme ($c = 5$ 0/0) a comme pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = +23° \quad [\alpha]_{546} = +26°,3 \quad [\alpha]_{436} = +44°,3$$

Le pouvoir rotatoire du cholestérol de départ pris dans les mêmes conditions étant de :

$$[\alpha]_{578} = -41°,7 \quad [\alpha]_{546} = -48° \quad [\alpha]_{436} = -83°$$

β *Cholestanone.* — Diels et Abderhalden (4) ont préparé cette cétone par oxydation du β cholestanol avec l'acide chromique dans l'acide acétique aqueux à 50 0/0. Nous avons constaté qu'il est préférable d'employer l'acide acétique ne contenant pas d'eau, la réaction est beaucoup plus rapide, ce qui permet d'abaisser la température de la réaction et d'augmenter les rendements : on dissout 14 g. d'acide chromique dans 70 cm³ d'acide acétique; on ajoute peu à peu, cette solution à 35 g. de cholestanol en suspension dans 400 cm³ d'acide acétique, en chauffant légèrement (40°), puis on abandonne jusqu'au lendemain. La cholestanone, peu soluble, précipite en grande partie; par addition d'eau, il s'en dépose encore quelques grammes. On obtient ainsi 30 g. de produit brut, qui, après cristallisation dans l'alcool, donne 28 g. de cholestanone F. 127-128°.

(4) Diels et Abderhalden, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 889

Le pouvoir rotatoire de cette cétone dans le chloroforme ($c = 5$ 0/0) est de :

$$[\alpha]_{578} = +43°,7 \quad [\alpha]_{546} = +50°,7 \quad [\alpha]_{436} = +99°,2$$

La dispersion $\frac{\alpha\,436}{\alpha\,578}$ est plus forte pour la cholestanone (2,27) que pour les deux cholestanols (1,92 pour le β, 1,88 pour l'ε). C'est l'analogue de ce que l'on trouve pour le camphre et les bornéols, la menthone et les menthols.

ε *cholestanol*. — L'hydrogénation de la β cholestanone par le noir de platine donne un mélange de β et ε cholestanols dont la composition varie beaucoup avec les conditions expérimentales. Pour évaluer cette composition de façon approximative mais rapide, nous avons déterminé la courbe de fusion des mélanges des deux cholestanols. Le tableau ci-dessous donne les points de fusion commençante et finissante de ces différents mélanges :

0/0 d'ε chol. :	0	1,25	2,5	5	10	20	40	60	80	90	100
Fusion :	140	138	137	136	135	132	135	147	167	174	183
	141	140	139	139	138	136	141	154	171	176	184

Des essais faits avec le même échantillon de platine, dans des conditions identiques, sauf la nature du solvant, ont donné une teneur en ε cholestanol de 35 0/0 dans l'éther, 60 0/0 dans l'acide acétique, 50 0/0 dans l'oxyde de butyle, 75 0/0 dans l'oxyde de butyle contenant de l'acide chlorhydrique.

Quand on veut préparer des quantités un peu grandes d'ε cholestanol, on est amené à employer de grands volumes de solvant, faute de quoi l'alcool formé, très peu soluble, se dépose à la surface du catalyseur et arrête l'absorption avant que l'hydrogénation ne soit totale. Ceci conduit à faire la réaction à 50-60°, la solubilité de l'alcool étant alors notablement plus grande qu'à la température ordinaire.

En employant 10 g. de cholestanone, 250 cm³ d'oxyde de butyle, 15 cm³ d'acide chlorhydrique, 2 g. de noir de platine, on fixe l'hydrogène théorique, 600 cm³ en quelques minutes (le liquide ayant été préalablement chauffé à 50-60° par un four électrique enveloppant la fiole conique tubulée où se fait la réaction).

Le même échantilon de platine a été utilisé dans 17 opérations successives, avec régénération à l'air, après chaque opération, suivant la technique donnée par l'un de nous, il y a quelque vingt ans (5).

L'activité a augmenté jusqu'à la quatrième préparation, pour laquelle l'hydrogénation s'est faite en 15 minutes, et a donné un produit brut à 95 0/0 d'ε cholestanol (F. 176-180°). Par suite, l'activité du platine a décru graduellement, ce qui se traduit par une vitesse un peu moindre, et surtout par une plus faible teneur en ε cholestanol, 65 0/0 dans les dernières opérations (F. 150-157).

(5) G. Vavon, *Annales de Chimie*, 1914, t. 1, p. 148.

On obtient l'ε cholestanol par des cristallisations fractionnées dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant (F. 183-184° n. c.). Rendement moyen 50 0/0.

Par la suite, un essai d'hydrogénation de la bromocholestanone (α) F. 169-170°, ayant donné un produit brut fondant à 181-182°, c'est-à-dire de l'ε cholestanol sensiblement pur, nous avons comparé l'acide brombydrique à l'acide chlorhydrique. Deux essais identiques effectués sur la cholestanone, le premier en présence d'acide bromhydrique, le second en présence d'acide chlorhydrique, ont donné des produits fondant respectivement à 178-180° et 170-178°. Il semble donc que l'acide brombydrique favorise un peu plus la formation d'ε cholestanol que ne le fait l'acide chlorhydrique.

L'ε cholestanol a comme pouvoir rotatoire ($c = 5$ 0/0 dans le chloroforme).

$$[\alpha]_{578} = +25^\circ \quad [\alpha]_{546} = +28^\circ,7 \quad [\alpha]_{436} = +47^\circ$$

Ethers des cholestanols. — Le benzoate et l'isovalérate du β cholestanol se préparent sans difficulté, avec des rendements presque quantitifs, soit à froid par le chlorure dans le benzène en présence de pyridine, soit par l'anhydride à chaud. Dans le cas de l'ε cholestanol, les rendements sont moins bons, sans doute par suite d'une déshydratation partielle.

Ces quatre éthers ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool, leur pouvoir rotatoire a été mesuré dans le chloroforme $c = 5$ 0/0 et leur poids moléculaire déterminé par saponification à la soude.

Le *benzoate du β cholestanol* fond à 135° en donnant un liquide trouble qui devient clair à 155° :

$$[\alpha]_{578} = +19^\circ,3 \quad [\alpha]_{546} = +22^\circ \quad [\alpha]_{436} = +36^\circ,7$$

Poids moléculaire : trouvé, 495; calculé, 492.
Le *benzoate de l'ε cholestanol* fond à 102-103°.

$$[\alpha]_{578} = +24^\circ \quad [\alpha]_{546} = +27^\circ,2 \quad [\alpha]_{436} = +42^\circ,2$$

Poids moléculaire : trouvé 492; calculé 492.
L'*isovalérate du β cholestanol* fond à 110-111°.

$$[\alpha]_{578} = +14^\circ,7 \quad [\alpha]_{546} = +16^\circ,3 \quad [\alpha]_{436} = +26^\circ,8$$

Poids moléculaire : trouvé 470; calculé 472.
L'*isovalérate de l'ε cholestanol* fond à 79-80°.

$$[\alpha]_{578} = +26^\circ \quad [\alpha]_{546} = +29^\circ,3 \quad [\alpha]_{436} = +49^\circ,2$$

Poids moléculaire : trouvé 467; calculé 472.

(α) La bromocholestanone s'hydrogène en deux temps, avec formation transitoire de cholestanone : après fixation d'une molécule d'hydrogène, tout le brome est sous forme d'acide brombydrique. La courbe de vitesse présente d'ailleurs une cassure très nette, avec ralentissement après fixation de H^2.

Ethérification des alcools cholestanols. — La faible solubilité de ces alcools ne permet pas de suivre l'éthérification sur leur mélange avec l'acide acétique, comme on l'a fait dans le cas des cyclanols; il est nécessaire de prendre un solvant. Nous avons choisi l'oxyde de butyle. Les essais ont été faits avec l'anhydride acétique et avec l'acide acétique contenant 5 0/0 de son poids en acide sulfurique, la concentration étant de $n/20$ pour le cholestanol et pour l'anhydride, de $n/5$ pour l'acide acétique, la température de 69°.

Les résultats sont données dans le tableau ci-dessous où figurent les 0/0 d'éther formé (temps en heures).

Anhydride			Acide		
Temps	β	ε	Temps	β	ε
0	0	0	0	0	0
2	22	26	3	14	10
6	38	40	8	24	20
9	42	46	24	50	46
24	62	66	48	80	72
48	70	72	96	96	86

Saponification des éthers-sels. — La saponification a été faite dans l'alcool absolu, à la concentration de $n/100$ pour l'éther et la soude, et à la température de 69°. La réaction est bimoléculaire. Nous donnons ci-dessous les constantes de vitesse avec le maximum et le minimum trouvés dans chaque série de mesures.

Benzoates..... $\left\{ \begin{array}{ll} \beta\ K = 14,8 & \left(\begin{array}{l}\text{max. } 15 \\ \text{min. } 14,5\end{array}\right) \\ \varepsilon\ K = 6,2 & \left(\begin{array}{l}\text{max. } 6,4 \\ \text{min. } 5,8\end{array}\right) \end{array} \right\} \frac{K_\beta}{K_\varepsilon} = 2,4$

Isovalérates... $\left\{ \begin{array}{ll} \beta\ K = 7,2 & \left(\begin{array}{l}\text{max. } 7,5 \\ \text{min. } 7,0\end{array}\right) \\ \varepsilon\ K = 4,2 & \left(\begin{array}{l}\text{max. } 4,3 \\ \text{min. } 4,0\end{array}\right) \end{array} \right\} \frac{K_\beta}{K_\varepsilon} = 1,7$

Déshydratation des cholestanols. — On dissout le cholestanol dans 9 fois son poids d'oxyde de butyle contenant un peu d'acide sulfurique ; on met le mélange en ampoules qu'on chauffe à 140 ou 160°. On suit la déshydratation en titrant le carbure éthylénique formé par le brome en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. On met un excès de brome que l'on dose à l'hyposulfite après avoir ajouté de l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium en excès (6).

Les résultats obtenus à 140° et 160° avec l'oxyde de butyle contenant 1 0/0 et 0,5 0/0 d'acide sulfurique, sont donnés dans le tableau ci-dessous, où figurent les 0/0 de carbure formé (temps en minutes).

(6) Cf. VAVON et BARBIER, ce *Bull.*, 1931, t. 49, p. 573.

T = 140° SO^4H^2 1 0/0			T = 160° SO^4H^2 0,50/0		
Temps	β	ε	Temps	β	ε
0	8	4	0	9	4
15	10	20	15	15	31
30	16	39	30	32	52
45	—	52	60	52	70
60	28	60	120	66	87
120	36	74	240	81	—
240	47	86			
360	55	—			
480	64	—			

Oxydation des cholestanols. — L'oxydation a été faite dans l'acide acétique aqueux à 90 et 95 0/0 par l'acide chromique. Pour suivre la réaction, on titre l'acide chromique non consommé par l'iodure de potassium et l'acide sulfurique en grand excès (2 fois la quantité théorique pour IK, 10 fois pour SO^4H^2). On dose l'iode libéré par l'hyposulfite (7).

La faible solubilité des cholestanols oblige à prendre une concentration $n/1000$ et à faire les titrages avec l'hyposulfite $n/100$; la précision, diminuée de ce fait, reste suffisante pour le but poursuivi.

Dans l'acide acétique à 90 0/0 et à la température de 25°, la réaction est bimoléculaire; les constantes sont de :

β cholestanol K = 1,78.... (max. 1,89)
(min. 1,65)

ε cholestanol K = 15,1.... (max. 15,6)
(min. 15)

Dans l'acide acétique à 95 0/0, la réaction est trop rapide dans le cas de l'ε cholestanol, et les mesures trop peu précises pour permettre le calcul d'une constante de vitesse. Mais là encore elle est très différente pour les deux alcools, comme le montre le tableau suivant, où figurent les 0/0 d'alcool oxydé (temps en minutes).

Temps	β	ε	Temps	β	ε
0	4	14	60	32	—
10	—	49	74	—	91
15	14	59	90	43	—
25	—	68	150	54	—
30	22	—	240	65	—
43	-	82	390	75	—

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

(7) Cf. VAVON et ZAREMBA, ce *Bull.*, 1931, t. 49, p. 1854.

N° 61. — Sur l'isopulégone et sur la pyrolyse de l'iso-amylisopulégol; par J. DŒUVRE.

(28.2.1933.)

L'isopulégol obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur le *d*-citronnellal est un mélange de stéréoisomères; il en est de même de l'isopulégone formée par oxydation chromique. L'iso-amylisopulégol, soumis à la pyrolyse à 550°, subit une décyclisation engendrant une cétone acyclique non saturée de même condensation en carbone, mais il se produit en même temps un déplacement de la double liaison éthylénique.

Au cours de recherches récentes (1 à 3) il a été observé une grande facilité d'isomérisation de l'isopulégone en pulégone sous l'action de réactifs alcalins on de réactifs acides. On prépare habituellement l'isopulégone par l'oxydation chromique de l'isopulégol en milieu acide, et nous avons pensé qu'il était bon d'étudier de nouveau l'obtention de cette cétone, en examinant de près la constitution du corps préparé, surtout au point de vue de la position de la double liaison.

Pour nous procurer l'isopulégol, nous avons fait agir un organomagnésien sur le citronnellal, nous inspirant en cela des observations de Rupe et de ses collaborateurs, qui ont obtenu de l'isopulégol dans l'action, sur le citronnellal, soit du bromure d'allyle et du magnésium (4), soit d'un magnésien acétylénique (5). Nous avons porté notre choix sur le bromure d'isopropylmagnésium qui s'est montré un agent énolisant énergique dans un certain nombre de cas, en particulier vis-à-vis de la pulégone (6). Contrairement à notre attente, nous avons obtenu presque uniquement l'alcool secondaire, le triméthyl-2.5.9 décène-8 ol-3, résultant de la réaction normale du magnésien sur le citronnellal.

Nous avons repris la méthode classique de préparation de l'isopulégol (Tiemann et Schmidt) (7), consistant dans l'action de l'anhydride acétique sur le citronnellal, procédé qui a été utilisé à maintes reprises (8 à 14, 24). L'isopulégol (I) possède trois atomes de carbone asymétriques et il peut donner naissance à quatre paires de stéréoisomères de pouvoir rotatoire droit et gauche : deux de ces composés ont été décrits (9).

L'isopulégol que nous avons obtenu est faiblement dextrogyre

(1) Hugh, Kon et Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2585.
(2) Kon, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1616.
(3) Kon, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 248.
(4) Rupe et Jager, *Lieb. Ann. Chem.*, 1914, t. **402**, p. 174.
(5) Rupe et Rinderknecht, *Lieb. Ann. Chem.*, 1925, t. **442**, p. 67.
(6) Grignard et Savard, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 1573. — Savard, *Thèse doctorat*, Lyon, 1926, p. 10.
(7) Tiemann et Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. **30**, p. 27.
(8) Semmler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, t. **42**, p 2014.
(9) Pichard, Hunter, Lewcock et de Pennington, *J. Chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. 1248.

pour la radiation $\lambda = 578$, et il devient faiblement lévogyre pour la radiation $\lambda = 436$; il correspond à un mélange de stéréoisomères droits et gauches à dispersion différente. L'oxydation de cet alcool est réalisée à une température ne dépassant pas 40°, par un mélange sulfochromique : l'isopulégone isolée est lévogyre, et elle possède bien sa double liaison éthylénique en position 8.9, comme nous l'avons reconnu par l'action de l'ozone; il ne s'est pas produit d'isomérisation au cours de l'oxydation.

A partir de cette isopulégone, nous avons obtenu deux semicarbazones : l'une lévogyre fondant à 172-173°, l'autre dextrogyre fondant à 156°. Dans ces deux composés cristallisés, la double liaison éthylénique est, comme l'indique l'ozonisation, dans la même position 8-9, et les rapports de dispersion rotatoire sont différents : il ne s'agit pas de deux inverses optiques. L'isopulégone (II) comportant deux atomes de carbone asymétriques, les deux semicarbazones obtenues dérivent de composés actifs correspondant aux deux formes stéréoisomères de l'isopulégone : la forme cis et la forme trans. Et nous ne pouvons, d'ailleurs, fixer notre choix sur l'attribution de ces deux formes.

A partir de l'isopulégone lévogyre, mélange de stéréoisomères, de pouvoir rotatoire de signe contraire, nous avons, par l'action du bromure d'isoamyl-magnésium, préparé l'*isoamylisopulégol* (III) : le rendement ne dépasse pas 35 0/0 et l'alcool obtenu est dextrogyre. Et nous sommes conduits à penser que les deux stéréoisomères de l'isopulégone se comportent différemment vis-à-vis du magnésien : le composé lévogyre s'énolise rapidement, tandis que le corps dextrogyre s'énolise lentement et donne naissance, en grande partie, à l'alcool tertiaire :

CH^3
CH
H^2C CH^2
H^2C $CHOH$
CH
$H^3C.C{=}CH^2$

(I) Isopulégol.

CH^3
CH
H^2C CH^2
H^2C CO
CH
$H^3C.C{=}CH^2$

(II) Isopulégone.

CH^3
CH
H^2C CH^2
H^2C $C.C^5H^{11}$
CH OH
$H^3C.C{=}CH^2$

(III) Isoamylisopulégol.

Nous avons examiné la stabilité thermique de l'isoamyl-isopulégol; à une température de l'ordre de 550°, nous avons constaté des phénomènes identiques à ceux observés antérieurement sur l'isopulégol (15) : le cycle est rompu et on obtient le *triméthyl-2.7-11 dodécène-10 one-5* (V).

(10) Reclaire et Spoelstra, *Perfumery*, 1927, t. **18**, p. 130.
(11) Dupont et Labaune, *Chim. et Ind.*, 1927, t. **17**, p. 905.
(12) Naves, *Les parfums de France*, 1928, t. **6**, p. 191.
(13) Horiuchi, *Mem. Coll. Science Kyoto, Imp. Univ.*, 1928, t. **11**, p. 171.
(14) Dœuvre, *Thèse doctorat, Lyon*, 1928, p. 57.
(15) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1164.

L'action des organomagnésiens sur l'isopulégone ne modifie pas la position de la double liaison (Savard) (16); et, tandis que l'isoamylisopulégol possède le groupement méthylénique, il faut remarquer que la cétone non saturée résultant de la décyclisation présente un groupement isopropylidénique. Pour expliquer cette isomérisation nous sommes conduits à l'hypothèse suivante : dans l'isoamyl-isopulégol le groupe OH vient se fixer sur la double liaison pour former un oxyde-3.8 (IV), et ce dernier corps, dans les conditions opératoires, subit une double rupture sur les liaisons marquées par un trait pointillé pour engendrer la cétone acyclique non saturée (V).

Pour identifier cette cétone nous en avons fait la synthèse : le bromure d'isoamylmagnésium agissant sur le *d*-citronnellal donne un alcool secondaire qui, déshydrogéné par le cuivre, conduit à la cétone attendue. La cétone de décyclisation et la cétone synthétique présentent des propriétés physiques voisines, mais nous

(IV) CH^3, CH, H^2C, CH^2, H^2C, $C.C^5H^{11}$, CH, O, $H^3C.C.CH^3$ → CH^3, CH, H^2C, CH^2, H^2C, $CO.CH^2.CH^2.CH.CH^3$ (CH^3), CH, ||, $H^3C.C.CH^3$ (V)

CH^3, CH, H^2C, CH^2, H^2C, $CO.CH^2.CH^2.CH.CH^3$ (CH^3), COOH (VI)

n'avons pu en obtenir de dérivés cristallisés tels que : semicarbazone, *p*-nitrophénylhydrazone, dinitro-2.4-phénylhydrazone. Nous avons dégradé leur molécule par l'action de l'ozone, suivie de l'action de l'acide chromique : ce qui a permis de former un acide cétonique : le *diméthyl-4.9 décanone-6 oïque* (VI) : et celui-ci a donné naissance, dans les deux cas, à une semicarbazone fondant à 140-141° : l'identification du produit de pyrolyse était ainsi réalisée.

Partie expérimentale.

d-Citronnellal.

L'aldéhyde utilisé provenait de l'essence de citronnelle et avait été purifié par passage à l'état de combinaison bisulfitique. Il présentait les constantes suivantes :

(16) Savard, *Thèse doctorat, Lyon*, 1926, p. 123.

Eb_{14} : 92° ; $d_4^{20} = 0,851$; $n_D^{20} = 1,4467$; $[\alpha]_{20}^{578} = + 13°,45$; $[\alpha]_{20}^{546} = + 15°,86$; $[\alpha]_{20}^{436} = + 34°,93$; d'où $\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 2,20$.

Sa constitution correspondait à la forme isopropylidénique : l'action de l'ozone nous a donné 90 0/0 d'acétone. Et ces résultats sont comparables à ceux obtenus antérieurement avec un autre échantillon de citronnellal (17).

Triméthyl-2.5.9 décène-8 ol-3 : $C^{13}H^{26}O$

Cet alcool est préparé en faisant couler, rapidement et sans refroidir, le citronnellal dans le bromure d'isopropylmagnésium : le rendement atteint 80 0/0. Il se présente comme un liquide incolore, d'odeur agréable ; son analyse indique : C 0/0 = 78,6 ; H 0/0 = 13,2 ; théorie pour $C^{13}H^{26}O$: C 0/0 = 78,8 , H 0/0 = 13,1.

Les constantes physiques sont : Eb_{12} : 126–127° ; $d_4^{20} = 0,853$; $n_C^{20} = 1,4551$; $n_D^{20} = 1,4573$; $n_F^{20} = 1,4642$.

	Rm. C	Rm. D	Rm. F	Rm. (F–C)
Observée	63,06	63,32	64,11	1,08
Calculée pour $C^{13}H^{26}O$ $\vdash$	62,98	63,29	64,04	1,06
E. M	0,08	0,03	0,10	0,02
E. Σ	0,04	0,015	0,05	2 0/0

Mesures polarimétriques : $[\alpha]_{20}^{578} = + 5°,28$; $[\alpha]_{20}^{546} = + 6°,06$; $[\alpha]_{20}^{436} = + 10°,62$; d'où : $\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 1,75$.

Sa constitution a été étudiée par ozonisation quantitative (18) et nous avons dosé :

Aldéhyde formique	1 0/0
Acide formique (sous forme de CO^2)	7 0/0
Acétone	96 0/0

L'examen de ces résultats montre que l'alcool obtenu correspond presque uniquement à la forme isopropylénique ; ils confirment la constitution indiquée précédemment pour le citronnellal.

Isopulégol : $C^{10}H^{18}O$

La préparation est conduite de la manière suivante : 200 g. de citronnellal et 152 g. d'anhydride acétique sont chauffés à l'ébullition pendant trois journées de 9 heures. Après avoir ajouté un excès d'eau et abandonné 12 heures, on sépare l'huile surnageante qui, rectifiée sous pression réduite, donne les fractions suivantes :

1	Eb_{14} : 105-108°	172 g.	acétate d'isopulégyle
2	Eb_{14} . 152-153°	20 g.	diacétate de citronellal
3	Eb_{14} : >153°	30 g.	

(17) Grignard et Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 809, 1098.

(18) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 669. — Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 140.

La fraction 2 est constituée par le *diacétate de citronnellal*; il recolore rapidement en bleu violacé la fuchsine décolorée par SO^2; son indice de saponification correspond à 428, la théorie pour $C^{14}H^{24}O^4$ exige 438. Saponifié par la potasse alcoolique, en chauffant au B.-M. pendant une demi-heure, puis neutralisé par SO^4H^2, il donne, sous l'action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de potassium, une semicarbazone fondant à 82°,5-83°$_{corr.}$, et celle-ci, mélangée avec une semicarbazone de *d*-citronnellal, F. 83°, ne donne pas lieu à un abaissement du point de fusion.

L'acétate d'isopulégyle saponifié par la potasse alcoolique fournit 128 g. d'*isopulégol* : rendement de 64 0/0.

L'isopulégol possède les constantes suivantes : Eb_{14} : 93-94°; $d_4^{17} = 0{,}914$; $d_4^{20} = 0{,}911$; $n_D^{20} = 1{,}4723$; tension superficielle $\gamma_{17} = 29{,}5$ dyn./cm.; d'où parachor observé $= 392{,}2$; parachor calculé (19) $= 398{,}4$; d'où parachor/RmD. $= 8{,}27$. Viscosité $\eta_{18,6} = 0{,}073$ *c. g. s.*

Le pouvoir rotatoire est très faible; avec un tube de 2 dm. on observe pour λ_{578} : + 0°08; λ_{436} : — 0°,04.

L'ozonisation quantitative indique : aldéhyde formique 55 0/0; acide formique (sous forme de CO^2) 37 0/0; acétone 3 0/0. La position de la double liaison est donc bien entre les atomes de carbone 8 et 9.

Isopulégone : $C^{10}H^{16}O$

L'oxydation chromique de l'isopulégol, réalisée antérieurement à plusieurs reprises (1, 7, 9, 20 à 24), a été conduite de la manière suivante : 120 g. d'isopulégol et 1200 cm³ d'eau glacée placés sur une machine à agiter sont additionnés progressivement d'un mélange sulfochromique refroidi : 90 g. $Cr^2O^7K^2$ + 125 g. SO^4H^2 concentré + 360 cm³ H^2O ; le coulage est réglé de façon à éviter une température supérieure à 40° et lorsqu'il est terminé on maintient l'agitation qui dure au total huit heures. On extrait à l'éther et on lave jusqu'à l'obtention d'un milieu sensiblement neutre; par rectification sous pression réduite on recueille 58 g. d'***isopulégone***.

Les constantes physiques sont : Eb_{14} : 95°; $d_4^{22,5} = 0{,}914$; $n_C^{22,5} = 1{,}4645$; $n_D^{22,5} = 1{,}4671$; $n_F^{22,5} = 1{,}4737$.

	Rm. C	Rm. D	Rm. F	Rm. (F C)
Observée	45,95	46,17	46,73	0.78
Calculée	45,49	45,72	46,29	0,81
E. M	0.46	0,45	0,44	— 0,03
E. Σ	0,30	0,30	0,29	— 4 0/0

Mesures polarimétriques : $[\alpha]_{23}^{578} = -0°{,}66$; $[\alpha]_{23}^{546} = -0°{,}83$; $[\alpha]_{23}^{436} = -2°{,}06$; d'où : $\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 2{,}47$.

(19) Parachor de OH = 30,4. Bhatnagar et Singh, *J. Chim. Phys.*, 1928, t. **25**, p. 21.
(20) Tiemann et Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. **29**, p. 914.
(21) Labbé, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, t. **21**, p. 1023.
(22) Wallach, *Lieb. Ann. Chem.*, 1909, t. **365**, p. 262.
(23) Bogert et Hasselström, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 4093.
(24) Bogert, Hasselström et Firmenich, *American Perfum*, 1931, p. 377.

Viscosité $\eta_{24} = 0{,}0277$ *c. g. s.*; tension superficielle $\gamma_{21} = 30{,}6$ dyn./cm.; d'où : parachor observé = 390,9, parachor calculé = 394,1 ; parachor/Rm.D = 8,47.

La constitution a été examinée par ozonisation quantitative et nous avons dosé : aldéhyde formique 80 0/0; acide formique (sous forme de CO^2) 24 0/0; acétone 2 0/0. La double liaison éthylénique est en position 8-9.

Semicarbazones de l'isopulégone. — L'isopulégone est traitée par un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, en milieu hydroalcoolique; après un contact, à la température ordinaire, de 40 heures, on précipite par un excès d'eau. Par plusieurs cristallisations fractionnées dans l'éther anhydre on sépare deux semicarbazones : *a*) l'une fondant à 172-173° (Bloc de Maquenne), peu soluble dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne 40-50°, facilement soluble dans le mélange de ligroïne légère et d'alcool; *b*) l'autre fondant à 156°, très soluble dans l'éther.

La première semicarbazone, en solution benzénique : pour 1 cm³ C = 0,0661 g. a été examinée au point de vue de l'activité optique; elle est lévogyre et elle indique :

$$[\alpha]_{23}^{578} = -29°{,}96\,;\ [\alpha]_{23}^{546} = -36°{,}62\,;\ [\alpha]_{23}^{436} = -85°{,}78\,;\ \text{d'où :}\ \frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 2{,}40.$$

La position de la double liaison éthylénique a été déterminée par ozonisation quantitative et nous avons dosé : aldéhyde formique 54 0/0; acétone sensiblement nulle; le dosage de l'acide formique, par l'action de HgO, est impossible en présence du groupement semicarbazone. Cette semicarbazone dérive de l'isopulégone et non point de la pulégone; elle correspond aux semicarbazones indiquées par divers auteurs (1, 7, 9, 22, 24 à 26) comme fondant à des points voisins de 172-173°.

La seconde semicarbazone montre à l'analyse une teneur en N égale à 20,3, tandis que la théorie pour $C^{11}H^{19}ON^3$ exige 20,1 0/0. Elle est dextrogyre comme l'indiquent les mesures polarimétriques faites en solution benzénique, pour 1 cm³ C = 0,1163 g., et nous avons calculé :

$$[\alpha]_{23}^{578} = +4°{,}50\,;\ [\alpha]_{23}^{546} = +5°{,}16\,;\ [\alpha]_{23}^{436} = +7°{,}82\,;\ \text{d'où :}\ \frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 1{,}52.$$

Son ozonisation quantitative a permis de doser : aldéhyde formique 53 0/0, acétone 2 0/0. Cette semicarbazone dérive bien d'une isopulégone et elle correspond aux semicarbazones fondant vers 155-157° isolées antérieurement (1, 24).

Isoamylisopulégol. $C^{15}H^{28}O$

Cet alcool est obtenu en faisant couler, rapidement et sans refroidir, une solution éthérée d'isopulégone dans le bromure d'iso-

(25) Harries et Röder, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 3371.
(26) Savard, *Thèse doctorat, Lyon*, 1926, p. 128.

amylmagnésium. Le rendement ne dépasse guère 35 0/0, en raison de l'énolisation de la cétone sous l'action de l'organomagnésien (27).

L'isoamylisopulégol se présente comme un liquide visqueux à peine coloré en jaune et faiblement odorant ; ses constantes physiques sont : Eb_{15} : 139-141° ; $d_4^{18} = 0,893$; $n_C^{18} = 1,4687$; $n_D^{18} = 1,4718$; $n_F^{18} = 1,4787$.

	Rm. C	Rm. D	Rm. F	Rm. (F-C)
Observée.........	69,89	70,28	71,16	1,27
Calculée..........	69,99	70,32	71,15	1,16
E. M..............	—0,10	—0,04	+0,01	+0,11
E. Σ..............	—0,04	—0,02	+0,004	10 0/0

Mesures polarimétriques : $[\alpha]_{16}^{578} = +14°,01$; $[\alpha]_{16}^{546} = +15°,73$; $[\alpha]_{16}^{436} = +26°88$; $\frac{\alpha^{436}}{\alpha^{546}} = 1.69$.

La tension superficielle, déterminée par la pesée des gouttes avec le benzène comme corps de référence, indique $\gamma_{16} = 28,6$ dyn./cm. ; d'où : parachor observé = 579,3 ; parachor calculé = 593,4 ; parachor/Rm.D = 8,24.

Les recherches de Savard (28), concernant l'action des magnésiens sur l'isopulégone, ont montré que les alcools obtenus possèdent une double liaison dans la même position que dans la cétone primitive, c'est-à-dire en 8-9.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 80,1 ; H 0/0, 12,4. — Théorie pour $C^{15}H^{28}O$: C 0/0, 80,4 ; H 0/0, 12,5.

Pyrolyse de l'isoamylisopulégol. — On fait passer l'alcool, suivant la technique décrite antérieurement (15, 29), dans un tube de verre, à 540-550°, sous une pression de 50 mm. Dans les produits liquides recueillis, à partir de 18 g. d'alcool, on isole par rectification 8 g. d'une fraction bouillant sous 16 mm. à 148-150° : c'est un liquide à peine coloré en jaune, d'odeur forte et peu visqueux constitué par le *triméthyl-2.7.11 dodécène-10 one-5*.

Il présente les constantes suivantes :

$d_4^{17} = 0,852$; $n_D^{17} = 1,4541$; viscosité : $\eta_{15,5} = 0,0398$ c. g. s. ; $[\alpha]_{16}^{578} = +2°34$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 80,2 ; H 0/0, 12,6. — Théorie pour $C^{15}H^{28}O$: C 0/0, 80,4 ; H 0/0, 12,5.

Par ozonisation quantitative nous avons dosé : aldéhyde formique, inférieur à 2 0/0, acétone 93 0/0, d'où il résulte que la double liaison est en position 10-11.

Le dosage du groupement carbonyle, dans cette cétone non saturée, effectué à froid par le chlorhydrate d'hydroxylamine indique 70 0/0.

(27) SAVARD, *Thèse doctorat, Lyon*, 1926, p. 136.
(28) SAVARD, *loc. cit.*, p. 123.
(29) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 170.

Pour compléter l'identification nous avons formé, en milieu hydroacétique, l'ozonide, puis nous avons ajouté progressivement de l'acide chromique en solution acétique, de façon à utiliser un atome d'oxygène augmenté de 10 0/0. Après un contact de deux jours on élimine, au moyen du vide, l'acide acétique et on extrait à l'éther. On isole, à partir de la solution éthéréc, une huile visqueuse qui, mise en contact, pendant trois jours, avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de potassium, conduit à la semicarbazone d'un acide cétonique, le *diméthyl-4.9 décanone-6 oïque*.

Cette semicarbazone, mise à cristalliser dans un mélange de ligroïne 60-80° et d'alcool, est une matière fondant à 140-141° (Bloc Maquenne).

Analyse de la semicarbazone. — Trouvé : C 0/0, 57,8; H 0/0, 9,33 ; N 0/0, 15,5.—Théorie pour $C^{13}H^{25}O^{3}N^{3}$: C 0/0, 57,5 ; H 0/0, 9,29 ; N 0/0, 15,5.

Triméthyl-2.7.11 dodécène-10 ol-5 : $C^{15}H^{30}O$

Cet alcool est obtenu par l'action, sur le citronnellal, du bromure d'isoamylmagnésium ; le rendement atteint 50 0/0. C'est un liquide ineolore, d'odeur faiblement rosée. Il possède les constantes ci-après :

Eb_{15} : 153-154° ; $d_4^{16} = 0,850$; $n_D^{16} = 1,4586$; d'où Rm. observée = 72,7 ; Rm. calculée = 72°,5. $[\alpha]_{16}^{578} = + 1°,80$; $[\alpha]_{16}^{546} = + 2°,01$; $[\alpha]_{16}^{436} = + 4°,21$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 79,7; H 0/0, 12,9. — Théorie pour $C^{15}H^{30}O$: C 0/0, 79,6; H 0/0, 13,2.

Lorsqu'on le fait passer sur du cuivre réduit, en maintenant une température de 250° et une pression de 20 mm., on forme la cétone correspondante : le *triméthyl-2.7.11 dodécène-10 one-5*.

Cette cétone est un liquide incolore, présentant les constantes :

Eb_{15} : 149-150° ; $d_4^{18,2} = 0,847$; $n_D^{18,3} = 1,4523$; d'où Rm. observée = 71,4 : Rm. calculée = 71,01 ; viscosité $\eta_{17,5} = 0,0373$; $[\alpha]_{17}^{578} = + 3°,38$.

Elle donne, à froid, avec le chlorhydrate d'hydroxylamine un indice de carbonyle de 60 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 80,1; H 0/0, 12,6. — Théorie pour $C^{15}H^{28}O$: C 0/0, 80,4; H 0/0, 12,5.

Dans des conditions identiques à celles décrites précédemment, elle a été soumise à l'action de l'ozone, puis de l'acide chromique pour former un acide cétonique : le diméthyl-4.9 décanone-6 oïque, à partir duquel nous avons obtenu une semicarbazone fondant à 140° et qui donne à l'analyse : N 0/0, 15,6; tandis que la théorie pour $C^{13}H^{25}O^{3}N^{3}$ exige : N 0/0, 15,5.

Cette semicarbazone, mélangée avec celle obtenue précédemment et fondant au même point, ne donne pas lieu à un abaissement du point de fusion, ce qui montre bien leur identité.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 62 — Sur la dinitro-2.4-benzophénone; par I. TANASESCU et Maria MACAROVICI.

(1.3.1933.)

La substance F. 167° obtenue par la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le benzène, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, est la dinitro-2.4-benzophénone. On a effectué sa synthèse par l'oxydation du dinitro-2.4-diphénylméthane.

Dans un 1er mémoire sur les acridones, l'un de nous (1) a observé que par condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le benzène sous l'action de l'acide sulfurique concentré, il se forme d'une part la 3-nitroacridone, et d'autre part, une substance qui fond à 167° et à laquelle on avait attribué la structure d'un dinitro-2.4-benzhydrol (I) :

(I) $(NO_2)_2C_6H_3$—HC—O—CH—$C_6H_3(NO_2)_2$, avec C_6H_5 sur chaque CH (II) $(NO_2)_2C_6H_3$—C=O—C_6H_5

Ultérieurement, en étudiant le mécanisme de formation des acridones dans cette synthèse (2), nous avons indiqué qu'en réalité cette substance est la dinitro-2.4-benzophénone (II).

Dans des conditions de synthèse analogues, Kiiegl (3) a obtenu l'o-nitrobenzophénone, à partir de l'*o*-nitrobenzaldéhyde.

Nous avons exposé dans un mémoire antérieur (4) le mécanisme probable de la formation des *o*-nitrobenzophénones dans ces synthèses.

Pour confirmer la constitution de la substance (II) nous avons effectué sa synthèse par une voie différente, à savoir, par l'oxydation du dinitro-2.4-diphénylméthane.

Par condensation du chlorure de dinitro-2.4-benzyle (5) avec le benzène sous l'action du chlorure d'aluminium anhydre (6), on

(1) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 528.
(2) I. Tanasescu et Maria Macarovici, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1299.
(3) Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, t. 41, p. 1845, voir aussi 1914, t. 47, p. 1630.
(4) I. Tanasescu et Maria Macarovici, *Bull. Soc. chim.*, 1933, t. 53, p. 372,
(5) R. Escales, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t 37, p. 3599. Voir aussi Geigy et König, *Ibid*, 1885, t. 18, p. 2402.
(6) Tatschaloff, *J. prakt. Chem.* (2), 1902, t. 65, p. 308.

obtient une masse visqueuse dont on ne peut pas isoler un produit unique. C'est pourquoi, nous avons renoncé à l'isolement du dinitro-2.4-diphénylméthane comme individu chimiquement pur et avons procédé directement à l'oxydation de la masse brute. L'oxydation se fait à l'aide de l'acide chromique en solution dans l'acide acétique glacial. La substance obtenue de la sorte est en tous points identique avec celle obtenue par la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le benzène sous l'action de l'acide sulfurique concentré. Point de fusion, preuve des mélanges, données analytiques et comportement physico-chimique de ces substances prouvent leur identité.

Partie expérimentale.

Dinitro-2.4-diphénylméthane : $C^{13}H^{10}O^{4}N^{2}$

A une solution de chlorure de dinitro-2.4-benzyle dans 200 g. de benzène, on ajoute 10 g. de chlorure d'aluminium anhydre, finement pulvérisé. La réaction s'effectue dans un ballon à réfrigérant. muni d'un tube à chlorure de calcium. On maintient le tout à la température ambiante pendant 24 heures, en agitant fréquemment. Après ce laps de temps, on chauffe au bain-marie pendant trois quarts d'heure. La solution benzénique brunit intensément et laisse déposer une masse résineuse, presque noire. Après refroidissement on traite avec de l'eau, agite et sépare la couche benzénique, qui par distillation à sec, au bain-marie, laisse une substance huileuse, presque noire.

On a tenté de purifier cette masse par dissolution dans du benzène et à l'ébullition et précipitation avec de la benzine (à froid). Il précipite de la sorte une substance jaune amorphe, qui par recristallisation dans de l'alcool dilué, fournit une substance qui fond aux environs de 190° mais que nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état de parfaite pureté, de sorte que les données analytiques ne sont pas concordantes.

La masse visqueuse qui reste après ce traitement, accuse intensément la présence d'halogène (épreuve Beilstein). Il y a probablement encore du chlorure de dinitro-2.4-benzyle qui n'a pas réagi.

Si nous ne sommes pas parvenu à isoler le dinitro-2.4-diphénylméthane comme individu chimiquement pur, nous avons pu cependant préciser qu'il est contenu dans la masse visqueuse et n'a aucune relation avec la substance qui fond à 190°. En effet, par l'oxydation de la substance solide (F. 190°), on n'obtient pas, même à l'état de traces, la dinitro-2.4-benzophénone, tandis qu'on l'obtient avec un rendement appréciable par l'oxydation de la masse visqueuse.

Dinitro-2.4-benzophénone : $C^{13}H^{8}O^{5}N^{2}$

8 g. de la masse obtenue dans la réaction précédente (sans aucune purification) dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial sont traités par petites portions avec 16 g. d'acide chromique fine-

ment pulvérisé et mis en suspension dans 20 cm³ d'acide acétique glacial, pendant 6 heures, en maintenant le tout dans une ébullition énergique.

Ensuite, après refroidissement, on verse la solution acétique dans environ 5 litres d'eau. Après 24 heures, la dinitro-2.4-benzophénone se dépose sous forme de flocons. Parfois, la précipitation est favorisée par neutralisation avec du carbonate de sodium. On filtre et on recristallise dans l'alcool éthylique à 96 0/0.

Pure, la substance fond à 167°.

Analyse. — I. Subst., 0,0832 g., CO^2, 0,1752 g.; H^2O, 0,0196. — Tr. : C 0/0, 57,41 ; H^2O, 2,61. — Calc. pour $C^{13}H^8O^5N^2$: C 0/0, 57,35; H 0/0, 2,79. — II. Subst., 0,00920 g.; N^2, 0,90 cm³ à 22° sous 723 mm. — Tr. : N 0/0, 10,29. Calc. : 10,29.

(Institut de Chimie, Clnj, Roumanie.)

N° 63. — Oxydations par l'oxyde de sélénium en série terpénique ;

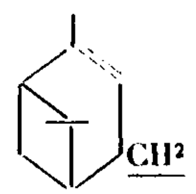
par MM. G. DUPONT, J. ALLARD et R. DULOU

(2.3.1933.)

Les auteurs ont essayé d'appliquer aux carbures terpéniques la méthode d'oxydation par l'oxyde de sélénium, utilisée par Riley et Morley avec certains aldéhydes et cétones. Ils ont obtenu ainsi avec des rendements intéressants des cétones terpéniques éthyléniques : la verbénone à partir du pinène et la pinocarvone à partir du nopinène.

Partie théorique

Dans l'étude de la chimie des pinènes une idée s'est montrée particulièrement fructueuse, celle d'assimiler la double liaison normale du carbure, et la liaison pontale, à deux doubles liaisons conjuguées (1). Elle a permis d'expliquer de nombreux mécanismes de réactions dans la série terpénique. Plusieurs recherches (en particulier l'étude des dérivés azotés du pinène) nous ont amenés à une autre idée susceptible semble-t-il d'un développement important et d'applications intéressantes. C'est celle qui consiste à considérer le groupement CH^2 placé en α de la double liaison du carbure, comme un groupement méthylénique actif.



(1) G. Dupont. Conférence sur la covalence. *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 478.

Déjà en 1928 Treibs et Schmidt (2) avaient signalé l'action oxydante de l'anhydride chromique CrO^3 (dissous dans l'anhydride acétique) sur ce maillon méthylénique du pinène. Ils avaient obtenu avec un faible rendement un mélange de verbénone et de verbénol.

CO

Verbénone.

CHOH

Verbénol.

De plus tout récemment Riley et Morley (3) ont mis en évidence la propriété très curieuse qu'a l'oxyde de sélénium SeO^2, d'oxyder les groupements méthyléniques et méthyliques activés par le voisinage d'un groupement cétonique ($>C=O$) ou d'une double liaison $>C=C<$. Ils ont obtenu par cette méthode avec de bons rendements de nombreuses dicétones et cétones éthyléniques.

Ces derniers travaux nous ont conduits à entreprendre l'étude de l'oxydation des terpènes par SeO^2 et en particulier celle du pinène et du nopinène.

Nous avions obtenu, ainsi que nous l'espérions, respectivement de la verbénone et de la pinocarvone, lorsque une publication de Schwenk et Borgwardt (4) est venue confirmer une partie de nos résultats concernant l'oxydation du pinène.

Cette méthode d'oxydation rend facilement accessible la préparation de cétones terpéniques éthyléniques difficilement obtenues par les méthodes actuellement utilisées.

La verbénone a été jusqu'à présent extraite de l'essence de térébenthine oxydée à l'air (essence grasse) où elle se trouve en faible quantité. Elle est isolée suivant la technique de Bluman et Zeitschell (5). Wienhaus l'a également obtenue avec un faible rendement à partir du pinène oxydé par l'oxygène, en présence d'osmium colloïdal (6).

Cette cétone présente dans la chimie des terpènes une importance très grande. Elle s'hydrogène facilement (Pt) et la verbanone obtenue traitée par un acide minéral (ClH, ou SO^4H^2 à 10 0/0 (7) donne par ouverture du pont une Δ_3O.menthénone 5.

CH^2

CO

→

CO

Verbanone.

Δ_3O.menthénone 5.

(2) W. Treibs et H. Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 459-465.
(3) H. L. Riley, Morley, *J. Chem., Soc.*, 1932, p. 1875.
(4) Schwenk et E. Borgward, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. **65**, p. 1601.
(5) Bluman et Zeitschell, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1913, t. **46**, p. 1178.
(6) Wienhauss et Schumm, *Ann. Lieb. Chem.*, t. **439**, p. 31.
(7) Wienhauss et Schumm, *loc. cit.*

cette dernière hydrogénée à son tour donne une O.menthanone 5

CO

qui permet d'envisager l'étude de terpènes dérivés de l'orthocymène à partir d'une matière première facile à préparer.

La pinocarvone peut s'hydrogéner en pinocamphone identique à celle que l'on peut retirer de l'essence d'Hysope.

Partie expérimentale.

1° *Préparation de l'oxyde de sélénium* SeO^2. — SeO^2 est obtenu par combustion dans l'oxygène du sélénium pulvérisé ordinaire. Le sélénium est placé dans une nacelle de porcelaine introduite à l'extrémité d'un tube de pyrex (longueur 1 m., diamètre 3 cm.) chauffé sur une petite grille. Un courant d'oxygène qui barbote dans un flacon de Durand contenant de l'acide nitrique concentré est dirigé dans le tube sur le sélénium chauffé à 200°. Ce dernier brûle avec une flamme bleue (combustion facilitée par les vapeurs de NO^3H entraîné) et l'oxyde formé vient se deposer sur les parties froides du tube. Si le courant d'O^2 est suffisamment fort on obtient un oxyde sublimé en belles aiguilles blanches, que l'on retire facilement du tube.

2° *Action de SeO^2 sur le pinène.* — Le mécanisme de l'oxydation est le suivant :

$$CH^2 + SeO^2 = H^2O + Se + CO$$

Nous avons utilisé en premier lieu la technique de Riley (8) qui consiste à employer SeO^2 en solution alcoolique.

111 g. de SeO^2 sont dissous dans 200 g. d'alcool éthylique. On verse progressivement dans cette solution 136 g. de pinène α d'Alep.

$$d_{15} = 0,8630 \qquad n_D^{16,5} = 1,4715 \qquad \alpha_J = +41°,83$$

On chauffe à reflux au bain-marie pendant 10 heures. Le sélénium rouge précipite abondamment. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau l'alcool et la verbénone, que l'on sépare ensuite par distillation.

On obtient ainsi 52 g. de verbénone (R' 35 0/0). Cette cétone possède les caractéristiques suivantes :

(8) Riley, *loc. cit.*

$Eb_{18} = 103\text{-}105°$ $d_{15} = 0,976$ $n_D^{15} = 1,5020$ $\alpha_j = 16°,40$

Réfraction moléculaire : trouvée : 45,30 calculée : 44,75

La réfraction moléculaire est calculée en tenant compte de l'exaltation due aux doubles liaisons conjuguées $>C{=}C\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}$ soit 0,83 et une exaltation de 0,40 due au noyau bicyclique (9).

Semi-carbazone. — F. 208-209°. L'épreuve du mélange avec la semi-carbazone de la verbénone extraite de l'essence grasse n'accuse pas de dépression du point de fusion.

Spectre Raman. — Nous avons retrouvé dans le spectre Raman de cette cétone préparée par la méthode que nous venons d'indiquer toutes les raies du spectre de la verbénone extraite de l'essence grasse, ce qui identifie parfaitement ce produit.

3° *Action de SeO^2 sur le nopinène.* — Le nopinène utilisé avait les constantes suivantes :

$\alpha_D = -22°,1$ $d_{15} = 0,874$ $n_D^{20} = 1,4872$

Nous avons employé la même technique que pour le pinène et nous avons obtenu un rendement voisin du précédent en pinocarvone.

CH^2 + $SeO^2 = H^2O + Se$ + CO

Les constantes du produit obtenu sont :

$Eb_{19} = 96\text{-}98°$ $d_{18} = 0,980$ $n_D^{18} = 1,4950$

Réfraction moléculaire : trouvée : 44,62; calculée : 44,75

Semicarbazone. Fusion 202° (lavée séchée, mais non recristallisée).

Etude de la réaction. — Dans le but d'augmenter le rendement de la réaction, nous avons étudié l'action des divers solvants : éther de pétrole (Eb. : 50°) eau, alcool amylique.

a) *Ether de pétrole.* — L'oxyde de sélénium est insoluble dans l'éther de pétrole, il se prend en masse au fond du ballon avec les produits de polymérisation obtenus et le sélénium réduit, ce qui limite son action.

Avec le pinène. Rendement en verbénone : 25 0/0.

b) *Eau.* — SeO^2 se dissout dans l'eau en donnant de l'acide sélénieux.

Une solution de 40 g. de SeO^2 dissous dans 250 cm³ d'eau mise en présence de 50 g. de pinène et portée au bain-marie pendant trois jours n'a pas donné de quantités appréciables de verbénone.

Au contraire une solution assez concentrée (56 g. de SeO^2 dans 100 cm³ d'eau) a réagi sur 68 g. de nopinène, au bout de 24 h., en donnant 25 0/0 de pinocarvone.

(9) R. Auwers et B. Hessenland, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, t. 41, p. 1801.

c) *Alcool amylique.* — Dans tous ces essais nous avons observé une quantité assez considérable de produits de polymérisation. Nous avons pensé qu'ils étaient dus à l'action polymérisante de l'ac. sélénieux SeO^3H^2 (formé par l'eau libérée dans la réaction) sur les terpènes.

Nous avons cherché à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

60 g. de nopinène
60 g. SeO^2 en solution dans l'alcool amylique

ne nous ont donné contrairement à nos espérances qu'un rendement de 20 0/0 en pinocarvone. Il semble donc que l'acide sélénieux n'est pas la cause prépondérante de la polymérisation, mais que cette dernière est plutôt due à l'action de la chaleur sur les cétones éthyléniques fragiles formées.

Cette méthode d'oxydation par le SeO^2 qui donne déjà de bons résultats avec le pinène et le nopinène nous paraît susceptible d'être étendue à d'autres terpènes, et à beaucoup d'autres composés organiques. C'est ainsi, par exemple, que le diphénylméthane nous a donné de la benzophénone (semicarbazone F. 164°). Nous poursuivons l'étude de cette réaction sur les terpènes (carvomenthène, limonène, etc.).

N° 64. — Sur la combinaison directe de l'hydrogène avec le phosphore ; par R. DOLIQUE.

(14.3.1933.)

D'après une note de Retgers (1894), l'hydrogène serait capable de se combiner au phosphore rouge, sous l'action de la chaleur, pour donner simultanément les trois phosphures d'hydrogène (solide, liquide et gazeux). Cette note n'a jamais été discutée.

L'auteur montre que, entre 400° et 550°, le seul phénomène observable est une vaporisation du phosphore rouge suivie de la condensation des vapeurs en phosphore blanc dans les parties froides de l'appareil.

A 400°, des traces de phosphure gazeux peuvent être décelées ; à 550°, elles ont disparu.

Les vitesses de vaporisation dans l'hydrogène sont indiquées. Elles sont les mêmes dans l'azote.

Peu nombreux sont les travaux relatifs à l'action directe de l'hydrogène gazeux sur le phosphore.

D'après une très vieille observation de Fourcroy et Vauquelin (1) la combinaison directe de ces deux éléments serait impossible, le gaz « hydrogène phosphoreux » signalé par ces illustres savants devant être considéré comme un simple mélange de gaz hydrogène et de vapeur de phosphore.

En 1894, dans une courte note, J. W. Retgers (2) semble con-

firmer l'opinion précédente. Il explique la non-combinaison des deux éléments par la température basse à laquelle il est nécessaire de maintenir le phosphore blanc; mais, si, au contraire, on utilise l'hydrogène sec et le phosphore rouge et que l'on chauffe celui-ci, les trois hydrures de phosphore prennent naissance simultanément dans la réaction.

Struth, en 1912 (3), examinant l'absorption des gaz par le phosphore blanc sous l'action de l'effluve électrique, montre que, dans le cas de l'hydrogène et de l'azote, il se forme une combinaison solide de nature chimique, tandis qu'avec l'hélium l'absorption est de nature mécanique. Mais il n'a pas entrepris l'étude chimique des produits obtenus.

Cette action réciproque du phosphore blanc et de l'hydrogène en présence de la décharge électrique fut étudiée plus récemment par Newmann (4), Michael et C° (5), Rekschinski (6).

Tous les travaux précédents ont été poursuivis sous la pression ordinaire et c'est en 1926 seulement qu'Ipatjew et Nicolajew (7) ont expérimenté sous pression élevée. Pour des températures ne dépassant pas 360° et sous des pressions de l'ordre de 100 atmosphères, ils ont constaté que le phosphore se combine très lentement à l'hydrogène pour donner le phosphure gazeux; mais dans leur mémoire, on recherche en vain des résultats numériques.

A signaler également dans cet ordre d'idées, un travail de Budnikow et Shilow (8).

Malgré, ou peut-être à cause de ce petit nombre de documents relatifs à des observations qualitatives parfois succintes, et en tous cas dépourvus de renseignements numériques, il est classique de considérer le phosphore et l'hydrogène comme sans action réciproque directe.

Il semble cependant qu'un examen critique des faits énoncés présenterait quelque intérêt, soit à titre de contrôle scientifique, en ne laissant pas répandre l'erreur, soit tout simplement pour dissiper le doute qu'on éprouve encore à la consultation des plus récents traités de chimie en lisant par exemple, au chapitre « Hydrogène », que cet élément ne réagit pas sur le phosphore, tandis qu'au chapitre « Phosphore », on donne la combinaison directe des deux éléments comme un mode de formation de l'hydrure PH^3.

Dans ce mémoire, je me propose de reprendre l'expérience de Retgers, de la décrire plus longuement, d'en réfuter les conclusions et d'en soumettre d'autres en m'appuyant sur des résultats analytiques numériques

Analyse de la note de Retgers.

Cette note a pour titre : « Sur un procédé simple d'obtention de l'hydrogène phosphoré ».

L'auteur décrit ainsi son expérience :

« Sur un petit morceau de phosphore rouge placé dans un tube de verre, on dirige un courant d'hydrogène sec et l'on fait barboter le gaz à la sortie dans de l'eau. A la température ordinaire,

on constate que le gaz sortant est constitué par de l'hydrogène pur et sans odeur.

Mais dès que l'on chauffe avec une flamme de gaz l'emplacement du phosphore dans le tube, la combinaison du phosphore et de l'hydrogène a lieu, ce que l'on peut remarquer à l'odeur et bientôt au dégagement sur l'eau d'un gaz spontanément inflammable, ce qui prouve la présence de phosphure d'hydrogène liquide puisque ce corps est la cause de l'inflammabilité spontanée. Cette combinaison liquide peut d'ailleurs être isolée dans un tube en U plongé dans un mélange réfrigérant.

Le phosphure d'hydrogène apparaît encore nettement sous forme d'un dépôt jaune au voisinage de l'endroit du tube qui a été chauffé.

Si l'on cesse de chauffer le phosphore rouge, le corps spontanément inflammable disparaît et bientôt ne passe plus que de l'hydrogène pur. »

Retgers conclut en trois points.

« Je crois pouvoir recommander, dit-il, la recherche précédente comme un très intéressant procédé de démonstration parce que :

1° Ce procédé de synthèse de l'hydrogène phosphoré gazeux est plus simple et plus élégant que celui couramment appliqué, à savoir le chauffage du phosphore dans la solution de potasse caustique au cours duquel de petites explosions ont lieu facilement;

2° Cette réaction est instructive comme exemple de combinaison directe de deux éléments;

3° Elle peut être utilisée pour montrer la formation simultanée des trois phosphures d'hydrogène (solide, liquide et gazeux). »

La note de Retgers, on le voit, ne mentionne que des observations qualitatives. Elle ne signale pas, notamment, la vitesse du courant d'hydrogène, la température de formation des hydrures signalés, ni leurs proportions.

En vérité, la lecture de cette note m'avait d'abord intéressé au titre d'une élégante expérience de cours. Je m'étais proposé ensuite d'étudier les rendements en chacun des 3 hydrures et de rechercher les meilleures conditions expérimentales pour obtenir l'un d'eux au choix, avec un bon rendement. A cet effet, j'ai repris le dispositif sommairement décrit par Retgers en le modifiant pour faire des mesures. Mais on verra que le résultat n'était pas celui qu'on pouvait attendre.

Partie expérimentale.

Appareillage.

Un tube de pyrex (15 mm. de diamètre intérieur) est disposé dans la gouttière d'une grille à combustion. Il la déborde de 10 cm. environ de chaque côté. Une nacelle de porcelaine, tarée et contenant des quantités exactement connues de phosphore rouge, occupe la partie médiane de ce tube.

La température est indiquée par un couple thermoélectrique dont la soudure arrive au niveau du milieu de la nacelle dans l'axe

même du tube à réaction. Il est indispensable de protéger ce couple dans une gaine en verre contre l'action des vapeurs phosphorées.

Les gaz peuvent être conduits directement sur une cuve à eau ou à mercure s'il s'agit simplement de répéter l'expérience de Retgers. Dans les expériences suivantes, le tube à réaction était soudé, côté aval, à un tube également en pyrex (6 mm. seulement de diamètre, 1 m. environ de longueur) jouant le rôle de réfrigérant à air. Trois barboteurs et un aspirateur terminent le montage.

Matières premières.

J'ai d'abord utilisé du phosphore rouge ordinaire sans autre précaution qu'une simple dessiccation préalable. Plus tard, pour des raisons que l'on verra plus loin, j'ai purilié ce phosphore de la manière suivante : 1° Ebullition pendant 12 heures avec une solution de potasse caustique à 10 0/0 ; 2° lavage à l'eau ; 3° nouvelle ébullition avec la potasse pendant 12 heures ; 4° lavage à l'eau et dessiccation ; 5° épuisement par le sulfure de carbone dans un soxhlet pendant 12 heures ; 6° dessiccation.

L'hydrogène, obtenu par action de l'acide sulfurique sur le zinc en grenailles dans un appareil de Deville, était soigneusement privé d'hydrures métalloïques par barbotage dans deux flacons laveurs à permanganate et un flacon à nitrate d'argent, puis desséché par l'acide sulfurique.

Un tube manométrique plongeant dans l'acide sulfurique complétait l'appareillage en amont de la nacelle.

Méthodes de dosage.

Pour évaluer la quantité de phosphure d'hydrogène gazeux formé (selon Retgers) dans la réaction, j'ai d'abord utilisé le dosage volumétrique de l'acide chlorhydrique libéré sous l'action de cet hydrure dans une solution de sublimé corrosif, selon le procédé Wilmet (9).

Mais, d'une part, les premiers chiffres d'analyse étaient tellement petits, d'autre part, l'erreur aux faibles concentrations pouvant atteindre, de l'avis même de l'auteur de la méthode, 5 0/0 du volume réel de PH^3, j'ai adopté le procédé de L. Moser et Brukl (10) fondé sur la réduction de l'acide iodique et le dosage de l'acide phosphorique formé à l'état de pyrophosphate de magnésium.

L'apparition d'une coloration jaune dans le premier barboteur, permettait, en outre, de saisir le début de la réaction de l'hydrogène sur le phosphore.

Expériences préliminaires.

0,615 g. de phosphore rouge sont déposés dans la nacelle. L'hydrogène est admis à la vitesse de 1 cm^3 par seconde (cette vitesse sera réduite ultérieurement).

Vers 400°, la partie aval du tube en dehors de la grille se tapisse d'un léger enduit irisé qui se résout progressivement en nom-

breuses gouttelettes, d'abord petites et presque incolores, puis de plus eu plus grosses et légèrement jaunâtres.

Le gaz dégagé librement au-dessus du niveau du mercure (ou de l'eau) ne s'euflamme pas d'une manière visible à la lumière du jour, mais, dans la pénombre, on observe très nettement une petite flamme livide. Si l'on recueille une plus grande quantité de ce gaz dans une éprouvette, on peut percevoir plus aisément la coloration verte de sa flamme et noter en outre qu'il donne, avec le nitrate d'argent, un léger précipité noir.

En amont de la nacelle, un produit solide jaune se dépose, mais en très petite quantité.

L'expérience ayant duré 45 minutes, on cesse de chauffer. La nacelle, refroidie, est rapidement sortie, le courant d'hydrogène continuant à passer. Le poids de la nacelle et de son contenu a diminué de 0,275 g. : 45 0/0 environ du phosphore mis en œuvre sont donc entrés en réaction.

De cet ensemble de faits, j'avais tout d'abord conclu à l'exactitude des observations de Retgers : les trois phosphures d'hydrogène se formaient bien simultanément, la variété liquide était assez abondante et la variété gazeuse paraissait prendre naissance assez régulièrement comme semblaient le montrer les chiffres d'analyse par la méthode Wilmet. Quatre échantillons de ces gaz, prélevés de 10 en 10 minutes environ, auraient contenu respectivement 0,22, 0,23, et 0,27 0/0 de PH^3. (En fait, les chiffres de HONa $n/10$ lus correspondent à l'acidité des solutions de chlorure mercurique.)

Plusieurs expériences ont donné les mêmes résultats, à cela près que la coloration du produit solide déposé en amont de la nacelle variait du jaune pâle au brun orange selon la durée du chauffage.

Fort de ces vérifications, et après avoir mis soigneusement de côté, à l'abri de la lumière, les tubes à réaction et leur contenu pour les étudier plus tard, j'ai monté une autre expérience destinée dans ma pensée à fournir un peu plus de phosphure liquide et surtout à permettre de le recueillir plus aisément. La grille étant inclinée d'une dizaine de degrés sur le plan horizontal, le tube à réaction droit fut remplacé par un tube coudé dans la région où le phosphure liquide devait se déposer; en cette partie déclive, un ajutage latéral fut soudé verticalement. Cet ajutage (7 mm. de diamètre, 12 cm. de longueur), qu'il aurait fallu séparer ultérieurement moyennant certaines précautions contre les risques d'explosion du phosphure liquide, devait permettre l'étude de ce produit.

L'expérience, réalisée le 23 juillet, à l'abri de la lumière solaire, n'a été poursuivie que le 31 octobre. Mais alors, au lieu du liquide presque incolore qu'on y pouvait observer le 23 juillet, l'ajutage latéral contenait un solide de couleur ambrée au contact de la paroi et recouvert, du côté de l'axe du tube, d'une pellicule jaune orangé en certains endroits, d'un enduit parfaitement blanc en d'autres points. L'ajutage séparé (sans inflammation), je reconnus alors que ce corps ambré n'était autre que du phosphore blanc et l'enduit blanc de l'anhydride phosphorique. Mais, par suite d'un incident, je n'ai pu apprécier la proportion de phosphore blanc ainsi formé par rapport au phosphore rouge mis en œuvre et j'ai

cru tout d'abord que ce dernier n'était pas pur. Dès ce moment, j'ai employé un phosphore rouge purifié comme on l'a vu plus haut. Quant à la présence de l'anhydride phosphorique, elle peut fort bien s'expliquer par la diffusion lente de l'hydrogène à travers les bouchons et son remplacement par de l'air.

Nouvelles expériences.

1° *Le phosphore rouge chauffé dans un courant d'hydrogène, à 400°, se vaporise, mais ne donne pas de phosphure liquide d'hydrogène. La vapeur se condense à l'état de phosphore blanc dans les parties froides de l'appareil.*

Expérience A. — 0,6820 g. de phosphore rouge soigneusement purifié ont été chauffés pendant 34 minutes à 400° dans un courant d'hydrogène passant à la vitesse de 29 cm³ par minute. La nacelle, pesée après l'essai, a perdu 0,3885 g.

Après quelques jours, j'ai pu sortir du tube un morceau de phosphore blanc pesant à lui seul environ 0,27. (D'autres petits fragments sont restés adhérents à la paroi et je n'ai pu les recueillir.)

Expérience B. — Le tube à réaction de 15 mm. est étiré à l'aplomb de la sortie de la grille de manière à constituer une ampoule dans laquelle le produit liquide pourra se rassembler. Le tube de 6 mm. d'abord coudé à angle droit au voisinage de cette ampoule, est finalement coudé en un petit demi-cercle à son extrémité; un tuyau de caoutchouc le relie aux barboteurs, le joint plongeant dans une petite cuve à mercure.

0,6547 g. de phosphore rouge, chauffés dans les mêmes conditions que ci-dessus, subissent par volatilisation une perte de 0,6378 g. L'ampoule isolée du tube à réaction par un jet de chalumeau, le tuyau de caoutchouc a été séparé (sous le mercure) du tube plongeur transformé ainsi un tube manométrique.

Après refroidissement, le mercure remonte dans le manomètre et se fixe à une hauteur de 2,7 cm. pour une température de 19°,5.

Tout l'appareil est alors exposé à la lumière vive pendant plusieurs semaines au cours desquelles le niveau du mercure subit évidemment de petites oscillations en fonction de la température: mais il est impossible de recueillir aucun gaz dans l'éprouvette disposée à cet effet sur la cuve. On note un virage très lent vers le rouge de la couleur du phosphore blanc dont la surfusion avait cessé le lendemain de l'expérience.

La présence du phosphure liquide d'hydrogène, dans ces conditions, se serait traduite par un accroissement du volume gazeux et une coloration brune résultant de sa dissociation en PH^3 et en phosphures solides. Le corps observé à l'état liquide par Retgers n'était autre que du phosphore blanc en surfusion.

2° *Le phosphore rouge chauffé dans un courant d'hydrogène, à 400°, ne donne pas de phosphure gazeux PH^3.*

Expérience B (suite). — Le contenu des barboteurs analysé par la méthode de Moser et Brukl, donne un chiffre de $P^2O^7Mg^2$ égal à 0,0050 g. seulement. Mais ce dosage ne démontre pas la présence de PH^3 dans les gaz comme on va le voir par l'expérience suivante.

Expérience C. — L'essai précédent est répété en remplaçant l'hydrogène par de l'azote pur et sec. La température est de 400°. La vitesse du gaz est légèrement supérieure à celle de l'hydrogène : 34 cm³ au lieu de 29 cm³ par minute.

Le poids de $P^2O^7Mg^2$ recueilli est de 0,0081 g. pour un poids de phosphore vaporisé (en une 1/2 h. environ) égal à 0,4100 g.

Cette expérience, au cours de laquelle aucune trace de PH^3 ne peut évidemment se former, montre clairement que le pyrophosphate de magnésium dosé par la méthode à l'acide iodique correspond en fait à du phosphore entraîné par le courant gazeux soit à l'état de vapeur, soit à l'état vésiculaire. J'ai d'ailleurs vérifié qu'un petit fragment de phosphore blanc projeté dans une solution d'acide iodique réduisait immédiatement celle-ci en la colorant en jaune après s'être recouvert lui-même d'une pellicule de plus en plus épaisse, d'aspect visqueux et d'une coloration passant progressivement du jaune au rouge, puis au violet foncé.

Expérience D. — Si l'on opère comme dans la première expérience préliminaire, c'est-à-dire sans barboteurs, en remplaçant l'hydrogène par de l'azote, les mêmes phénomènes sont observables.

La luminescence, visible seulement dans l'obscurité pour des courants d'une vitesse de l'ordre du centimètre cube à la seconde, devient très nette à la lumière ordinaire si le courant gazeux est violent, ce qui devait être le cas dans l'expérience de Retgers : la vapeur de phosphore, entraînée en plus grande quantité sans avoir le temps de se refroidir, prend feu à l'air immédiatement, ce qui a fait conclure Retgers à la présence de phosphure liquide.

3° *Le phosphore rouge, chauffé dans un courant d'hydrogène, à 400°, ne donne pas de phosphure solide.*

En effet, dans les expériences C et D faites avec de l'azote et prolongées suffisamment, il est possible d'observer le même dépôt d'une couleur variant du jaune orangé au brun que Retgers a pris pour du phosphure solide : il s'agit seulement d'une retransformation des vapeurs de phosphore blanc en phosphore rouge solide au contact d'une paroi à température convenable.

4° *La vitesse de vaporisation du phosphore rouge en phosphore blanc, en présence d'un gaz inerte, n'est pas négligeable et elle croît avec la température.*

Les expériences A et C ont déjà fourni l'ordre de grandeur de cette vitesse dans l'hydrogène et dans l'azote.

Voici un tableau résumant ces deux expériences et quelques autres effectuées aux températures de 400°, 500° et 550°.

Expérience		A	C	E	F	G
Température		400°	400°	400°	500°	550°
Gaz	Nature	H^2	N^2	H^2	H^2	H^2
	Vitesse en cm³/min.	29,2	34,0	22,3	23,3	23,8
Durée de l'essai (en min.)		34	30	10	15	8
Poids de phosphore transporté (en g.)	Total	0,3885	0,4100	0,0931	0,2099	0,2058
	Par min.	0,0114	0,0136	0,0093	0,0140	0,0257
	par min. et par 100 cm³.	0,0391	0,0399	0,0418	0,0602	0,1080

Dans ce tableau, la durée des essais est comptée à partir du moment où les premières irisations sont perceptibles dans le tube à la sortie de la grille. Si le verre est parfaitement nettoyé au préalable, ce phénomène est facile à saisir : il se produit très rapidement après la mise en place de la nacelle à phosphore. Cette dernière opération n'est évidemment pratiquée qu'après avoir atteint et maintenu constante la température désirée; la nacelle en position d'attente dans la partie du tube en amont de la grille, il suffit alors de tapoter légèrement l'appareil pour la faire glisser jusqu'à l'endroit voulu.

L'apparition des irisations en question est du reste un meilleur critérium de début de réaction que la constatation d'une coloration jaune dans les barboteurs, car j'ai toujours observé que celle-ci ne se produisait que 10 minutes au plus tôt après celle-là.

Les valeurs indiquées dans la dernière ligne du tableau montrent que la vitesse d'entraînement du phosphore croît avec la température et beaucoup plus rapidement que celle-ci : de 400 à 500°, la vitesse s'accroît de moitié, tandis qu'elle augmente des deux tiers en passant de 500 à 550°.

Ces conclusions supposent la proportionnalité entre les poids (ou les volumes) de gaz et les poids de phosphore véhiculé, mais j'ai vérifié que cette supposition était justifiée dans les limites de températures envisagées : le petit tableau suivant donne, en fonction du débit d'hydrogène, la quantité de phosphore volatilisé à la température de 400° (durée des expériences : 10 minutes; pression du gaz à l'entrée du tube : 6 cm. d'acide sulfurique).

Vitesse du gaz (Hydrogène)	Poids de phosphore entraîné par minute
14,6 cm^3	0,00548 g.
30,4	0,01245
30,4	0,01341
60,8	0,02205

Il est, en outre, intéressant de remarquer le faible poids du gaz entraîneur vis-à-vis du corps entraîné. Quant à la température de volatilisation commençante, un peu inférieure à 400°, elle est en accord avec les observations de Jolibois relatives à la tension de vapeur du phosphore rouge (755 mm. à 398°, 798 mm. à 400°).

5° *Quelques essais de catalyse sont demeurés sans résultat positif.*

Avant d'avoir reconnu la véritable nature du liquide condensé à la sortie de l'appareil, j'avais essayé de transformer en phosphure gazeux le soi-disant phosphure liquide de Retgers. Pour cela, je faisais suivre la nacelle à phosphore de certains corps susceptibles d'agir soit comme catalyseurs de décomposition (d'où PH^3 et phosphures solides), soit comme catalyseurs d'hydrogénation (destinés à franchir les stades P^2H^4 et phosphures solides).

Ces essais sont restés vains.

Les catalyseurs de la première catégorie (pierre ponce, charbon actif, agglomérés d'infusoires) n'ont apporté aucune modification au phénomène. Avec la ponce, par exemple, 0,3885 g. de phosphore ayant été volatilisés, le poids de $P^2O^7Mg^2$ recueilli était de 0,0055 g.

Les catalyseurs du second groupe (nickel, cuivre, fer réduits) n'ont pas fonctionné davantage, ce qui n'est pas surprenant, étant donnée la toxicité du phosphure d'hydrogène vis-à-vis de ces métaux, par suite de la formation des phosphures correspondants. Cette combinaison est d'ailleurs très facile : dans une expérience avec trois nacelles, remplies de zinc en poudre, disposées à la suite de la nacelle à phosphore, 98,7 0/0 du phosphore volatilisé ont été retenus par la première nacelle et 1,3 0/0 par la seconde; la dernière n'a pas augmenté de poids et le contenu des barboteurs est resté incolore.

6° *Essai de séparation du phosphure gazeux par distillation fractionnée.*

On pourrait invoquer que les méthodes chimiques d'analyse sont impuissantes à déceler le phosphure d'hydrogène gazeux dans le cas envisagé étant donnée sa faible teneur. Le choix d'une méthode physique s'impose donc.

Dans une dernière série d'expériences, j'ai soudé à la suite du tube à réaction deux condenseurs A et B en communication avec une trompe à mercure. A, voisin du tube, plongeait dans la neige carbonique, B, dans l'air liquide.

1,25 g. de phosphore rouge, soigneusement desséché, ont été vaporisés dans un courant d'hydrogène (Température : 550°, — vitesse du gaz : 20 cm^3 à la minute). La volatilisation terminée, j'ai séparé B de A, au chalumeau, et j'ai fait le vide dans B. Le vide atteint, la trompe toujours en marche, le vase de Dewar à air liquide enlevé, B s'est réchauffé.

Dans ces conditions, si du phosphure d'hydrogène PH^3 s'était condensé en B, la trompe aurait pu extraire, par milligramme de phosphore combiné, un volume gazeux voisin de 0,72 cm^3.

Mais il ne s'est rien dégagé. On peut donc affirmer que l'hydrogène n'a pas réagi sur le phosphore à la température de 550°.

Par contre, à 400° seulement, et à partir d'un même poids de phosphore, j'ai pu obtenir 1/10 cm^3 d'un gaz absorbable par le nitrate d'argent cristallisé et humide avec formation d'une coloration noire.

De ces expériences, on peut donc conclure :

A la température de volatilisation commençante du phosphore rouge en atmosphère d'hydrogène, les corps en présence ne donnent que des traces de phosphure gazeux PH^3 destructibles à température plus élevée.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie Minérale.)

Bibliographie.

(1) Fourcroy et Vauquelin, *Ann. chim.*, 1797, t. 21, p. 202.
(2) J. W. Retgers, *Z. anorg. Chem.*, 1894, t. 7, p. 265.
(3) Struth, *Proc. Roy. Soc. London* (A), 1912, t. 87, p. 381.
(4) Newmann, *Phil. Mag.*, 1922 (6), t. 44, p. 215.

(5) Michael et Cᵒ, *Chem. Zentr.*, 1923, II, p. 726. D. R. P. 369.299.
(6) Rekschinski, *Chem. Zentr.*, 1925, I, p. 477.
(7) Ipatjew et Nicolajew, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 595 et 1412.
(8) Budnikow et Shilow, *J. Soc. chem. Ind.*, t. 42, p. 1378.
(9) Wilmet, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 206.
(10) L. Moser et Brukl, *Z. anorg. Chem.*, 1922, t. 121, p. 76.

Nᵒ 65. — Action des rayons α du polonium, des rayons X et des rayons ultra-violets sur l'iodure d'azote et sur quelques autres explosifs; par Henri MURAOUR.

(15.3.1933.)

Dans une précédente note nous avons étudié, en collaboration avec M. J. J. Trillat, l'action des électrons sur l'iodnre d'azote et sur quelques explosifs. On pouvait se demander si les résultats négatifs enregistrés n'avaient pas pour cause la faible masse des électrons.

Sur notre demande M. Pierre Auger a bien voulu soumettre à l'action des rayons α du polonium l'iodure d'azote et les explosifs qui avaient déjà été soumis à l'action des électrons, c'est-à-dire, acide picrique, picrate de plomb; trinitrotoluène, coton poudre sec à 13,8 0/0 d'azote, mélange de 50 0/0 coton poudre et 50 0/0 nitroglycérine, hexogène cristallisé, poudre S. D. à 50 0/0 de nitroglycérine, poudre S. D. à 9 0/0 de centralite. *Le résultat a été partout négatif.*

Enfin nous avons soumis l'iodure d'azote :

1ᵒ En collaboration avec M. Michel Lévy, à l'action des rayons ultra-violets (arc au fer Reichert-rayons filtrés par une cuve au sulfate de cuivre absorbant l'infra-rouge, concentrations des rayons par lentille et miroir).

Résultat entièrement négatif.

2ᵒ En collaboration avec M. Médard, à l'action des rayons X, anticathode de cuivre, tube fonctionnant sous 35 kiiovolts et 25 milliampères, explosif placé à environ 6 cm de la fenêtre de sortie, soit à 9 cm de la tête de l'anticathode.

Résultat également négatif.

Ces expériences montrent une fois de plus, et nous avons déjà formulé cette conclusion dans un travail publié dans le Nᵒ de mars 1933 de *Chimie et Industrie*, que la décomposition de molécules isolées, qui se produit certainement sous l'action des électrons, ou sous l'action des rayons du polonium, ne suffit pas pour entraîner la décomposition totale d'un explosif (1).

Comme nous l'avons fait remarquer dans cet article, la possibi-

(1) MM. Francis Perrin et Pierre Auger nous ont fait cette remarque intéressante que par suite de l'existence du rayonnement ultra-pénétrant, un explosif susceptible de se décomposer entièrement à la suite de la décomposition d'une seule de ses molécules, ne saurait pratiquement être isolé.

lité de décomposer lentement un explosif, l'azoture de plomb, par exemple, en le chauffant au-dessous de sa température de déflagration, conduit à la même conclusion.

Si nous considérons un explosif pris à la température ordinaire la décomposition en un point, soit par inflammation, soit par choc, d'un très grand nombre de molécules, est la condition nécessaire pour que la réaction se propage dans toute la masse de l'explosif.

Depuis la rédaction de cette note nous avons, en collaboration avec M. Pierre Auger, fait agir les rayons α du polonium sur de l'azoture de plomb et sur de l'acétylure d'argent (préparé par action de l'acétylène purifié sur une solution ammoniacale de nitrate d'argent). Le résultat a été également négatif.

N° 66. — Etude de la vitesse de combustion de deux poudres colloïdales de compositions différentes mais de même température d'explosion; par MM. Henri MURAOUR et G. AUNIS.

(15.3.1933.)

D'après la théorie déduite de nos expériences la vitesse de combustion des poudres colloïdales dépend, pour une même épaisseur d'étirage :

1° De la valeur du $\int pdt$ absolu (S_0). Nombre de chocs moléculaires, exprimé en Kg. cm² sec., qui serait théoriquement nécessaire pour brûler la poudre sur toute son épaisseur, en l'absence de tout effet de pseudorayonnement.

2° De la valeur de l'effet de pseudorayonnement mesuré par t_0, nombre de millisecondes qui serait théoriquement nécessaire à l'effet de pseudorayonnement, agissant seul, pour brûler la poudre sur toute son épaisseur (1).

Le t_0 parait indépendant de la température des gaz émis par la poudre. Pour les poudres du type SD (composées de nitrocellulose à 11,7 0/0 d'azote, de nitroglycérine et de diéthyldiphénylurée symétrique) il est en moyenne voisin de 100 millisecondes, c'est-à-dire que l'effet de pseudorayonnement est capable de brûler, à toute

(1) S_0 et t_0 sont déterminés de la manière suivante :
On exécute dans une bombe type Vieille une série de tirs à différentes densités de chargement (pression maximum variant de 2500 à 200 kg. par cm²) l'amorce de poudre noire étant toujours suffisante pour écraser légèrement le crusher au début de la combustion. A partir des tracés obtenus on calcule, pour chaque expérience, la courbe pression-temps, puis l'aire totale de cette courbe ($\int pdt$) et enfin la durée totale de combustion entre l'allumage et la pression maximum (t). En prenant pour abscisse t, pour ordonnée $\int pdt$, on porte sur un graphique les différentes valeurs ainsi obtenues. Les points expérimentaux se placent sur une droite inclinée sur l'axe des abscisses ($\int pdt$ étant une fonction linéaire décroissante de t). L'extrapolation de cette droite jusqu'à un $\int pdt$ nul donne la valeur de t_0. L'extrapolation jusqu'à une durée de combustion nulle donne la valeur de S_0.

pression, en 1 milliseconde et en agissant sur les deux faces de la poudre, une épaisseur de poudre de 0,01 mm.

Il n'est peut-être pas inutile de faire ici remarquer que la quantité de poudre brûlée par l'effet de pseudorayonnement est indépendante de l'épaisseur de la poudre.

Si, en effet, en doublant l'épaisseur nous doublons la durée de combustion, nous réduisons par contre de moitié la surface d'émission de la poudre. La durée de combustion moyenne du millimètre reste invariable, La quantité de poudre brûlée sous l'effet du pseudorayonnement reste donc constante.

D'après nos expériences S_0 ne dépend que de la température des gaz émis par la poudre, cependant la présence de CP_1 non gélatinisé abaisse légèrement, pour une même température des gaz émis, la valeur de S_0, c'est-à-dire augmente la vitesse de combustion (2).

Si nous voulons comparer la vivacité de deux poudres dont les durées de combustion, pour une même épaisseur, sont voisines, nous pouvons admettre l'identité de l'effet de pseudorayonnement (3). Au lieu de déterminer S_0, ce qui nécessite l'exécution de toute une série de tirs à différentes densités de chargement, nous pourrons donc nous contenter de déterminer, par une méthode antérieurement indiquée, la constante K_1 (4).

C'est ainsi que nous avons opéré pour comparer la vivacité de deux poudres SD dont les compositions avaient été choisies pour obtenir, avec des taux d'azote nitrique très différents, une même température d'explosion.

Composition des poudres utilisées.

Echantillon A 68.

Mélange nitroglycérine 50. Nitrocellulose 50	90
Diéthyldiphénylurée symétrique (centralite)..................	10

Etirage en tubes 10,0/1,10, épaisseur d'étirage 2,80 mm.
Epaisseur moyenne mesurée 2,97 mm.

Taux de centralite par entraînement à la vapeur d'eau..	10,30 0/0
Taux d'azote nitrique par la méthode à l'acétone (5)....	13,61 0/0

Echantillon B 7.

Mélange nitroglycérine 25, nitrocellulose 66..................	96
Diéthyldiphénylurée symétrique (centralite)..................	4

Etirage en tubes 10,0/1,40, épaisseur d'étirage 2,80 mm.
Epaisseur moyenne mesurée 2,93 mm.

Taux de centralite par entraînement à la vapeur d'eau..	4,20 0/0
Taux d'azote nitrique par la méthode à l'acétone.......	12,93 0/0

(2) Michel Lévy et H. Muraour, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 1192.

(3) A la densité de chargement de 0,2 les durées de combustion sont d'ailleurs courtes et la quantité de poudre brûlée par l'effet de pseudorayonnement est toujours faible.

(4) Sur le mode de détermination de la constante K_1 voir : *La Technique moderne*, 15 juin 1931, p. 178.

(5) Pour le dosage de l'azote nitrique des poudres colloïdales par la méthode à l'acétone voir *Bull. Soc. chim.*, (4), 1929, t. **45**, p. 1189.

L'examen microscopique en lumière polarisée, exécuté au laboratoire de M. Michel Lévy, a montré que la poudre B7 ne contient pas de fibres de nitrocelluloses à fort taux d'azote (CP_1). Dans la poudre A 68 apparaissent quelques fibres qui pourraient expliquer une très légère augmentatton de la vivacité.

Caractéristiques de ces deux poudres (6)

	A 68	B 7
Température absolue d'explosion	2960°	2950°
Vo	974 litres	943 litres
Force	10900	10500
Q	825 calories	820 calories
Pression max. théorique à $\Delta = 0,203$	2770 kg.	2640 kg.

Schématiquement on peut dire que dans la poudre B7 la température d'explosion de la nitroglycérine a été abaissée par addition d'une faible proportion de centralite et d'une forte proportion de cellulose (CP à faible taux d'azote), dans la poudre A 68 le même résultat a été obtenu par addition d'une forte proportion de centralite et d'une proportion de CP beaucoup plus faible (7).

Il en résulte :

Que le taux d'azote nitrique est plus élevé pour la poudre A 68 13,61 0/0 au lieu de 12,93 0/0. Différence 0,68.

Que la température d'explosion est pratiquement la même :

2960° et 2950°

Que le volume des gaz dégagés est plus grand pour la poudre A 68 :

974 litres au lieu de 943

La force est donc plus grande pour la poudre A 68 :

10900 au lieu de 10500

et par suite la pression théorique (à $\Delta = 0,203$) est également plus élevée :

2770 kg. au lieu de 2640 kg. différence 130 kg.

Nous venons d'indiquer les caractéristiques théoriques de ces deux poudres, examinons maintenant les résultats expérimentaux.

Les tirs ont été exécutés à $\Delta = 0,203$ dans la bombe de 150 cm³. type Vieille, la poudre ayant été préalablement séchée.

Le K_1 a été déterminé par la méthode ordinaire (amorce 1 g. de poudre noire). Voici les résultats obtenus :

(6) Ces caractéristiques ont été calculées à partir des chaleurs spécifiques de Nernst Wohl (Voir *Mémorial des Poudres*, 1932-33, t. 25, p. 91.)

(7) A force égale l'abaissement maximum de température serait théoriquement obtenu en abaissant la température d'explosion de la nitroglycérine par addition d'un carbure saturé, vaseline par exemple.

Poudre A 68

	Nos des expériences	K_1	
Série N° 1 Séchage de 12 jours à 40° et de 10 jours sur HONa	5776	190	moy. 184
	5777	187	
	5778	178	
	5779	184	
Série N° 2 Séchage de 7 jours à 45°	9029	188	moy. 186
	9030	184	
Série N° 3 Séchage de 98 jours sur HONa	9232	190	moy. 187
	9228	190	
	9238	183	
	9235	185	

Moyenne générale des K_1 = 186

Poudre B 7

	Nos des expériences	K_1	
Série N° 1 Séchage de 9 jours à 40° et de 22 jours sur HONa	6013	189	Moy. 192
	6014	196	
	6015	193	
	6016	188	
Série N° 2 Séchage de 7 jours à 45°	9021	192	Moy. 196
	9022	200	
Série N° 3 Séchage de 94 jours sur HONa	9229	181	Moy. 185
	9233	184	
	9236	193	
	9240	183	

Moyenne générale des K_1 190

Eu divisant les K_1 (moyennes générales) soit par l'épaisseur d'étirage, soit par l'épaisseur mesurée, on obtient les valeurs suivantes des K_2,

	A 68	B 7
K_2 étirage	66,4	67,9
$\frac{K_2 \text{ étirage}}{1000}$	15,1	14,7
K_2 épaisseur mesurée	64,7	67,2
$\frac{K_2 \text{ épaisseur mesurée}}{1000}$	16,0	15,4

D'après les moyennes générales ces deux poudres ont donc sensiblement la même vivacité. La poudre A 68 paraît cependant un peu plus vive, mais l'écart n'atteint pas 4 0/0. Cette légère différence pourrait être attribuée à la présence dans la poudre A 68 d'une faible proportion de fibres de coton poudre à fort taux d'azote, révélés par l'examen microscopique en lumière polarisée. On doit cependant noter que si on ne compare que les expériences de la 3e série qui ont été exécutées à la même époque, dans la même bombe et avec le même lot de crusher, on constate que la vivacité a été pratiquement la même pour les deux échantillons, le K_1 ayant été trouvé de 187 pour la poudre A68 et de 185 pour la poudre B7.

L'identité des températures d'explosion a donc entraîné l'identité des vitesses de combustion et ceci malgré la différence de composi-

tion et malgré l'écart de 0,68 entre les taux d'azote nitrique (8).

Comparons maintenant les pressions maxima :

Nous avons vu que théoriquement la poudre A 68 doit nous donner à $\Delta = 0,203$ une pression de 2770 kg. par cm², supérieure de 130 kg. à celle de la poudre B 97. Dans la bombe de 150 cm³ la pression doit être abaissée par l'effet du refroidissement par les parois, *mais la différence de pression doit subsister*. En effet, ces deux poudres ont même forme d'étirage, l'identité des K_1 montre qu'il y a entre l'allumage et le maximum de pression le même nombre de chocs moléculaires contre les parois de la bombe. Or, les gaz émis ont même température. La perte de pression, due au refroidissement par les parois, doit donc être la même. La différence de 130 kg., prévue par la théorie, doit donc subsister entre les pressions expérimentales.

Or, voici les pressions observées dans les deux séries d'expériences exécutées à $\Delta = 0,203$, dans la même bombe et avec le même lot de crusher :

Poudre A 68 :

2560-2542-2574-2570, moyenne 2561 kg.

Poudre B 7 :

2443-2439-2443-2410, moyenne 2434

Différence : 2561 — 2434 = 127 kg.

On retrouve donc bien la différence prévue par la théorie.

N° 67. — Sur l'existence du plomb dans la terre arable ; par MM. Gabriel BERTRAND et Yônoauke OKADA.

(26.3.1933.)

Dans les conclusions d'un travail sur la présence normale du plomb dans l'organisme des animaux, publié avec V. Ciurea (1), l'un de nous a exprimé l'idée que l'on doit s'attendre à rencontrer le même métal dans les plantes et dans le sol. Partant de cette idée et désireux d'être fixés sur l'ordre de grandeur des proportions de plomb qui pourraient se trouver dans la couche arable, nous avons soumis de la terre, prélevée dans le jardin de l'Institut Pasteur, à de premiers essais : non seulement nous y avons reconnu l'existence du plomb, mais nous avons eu la surprise d'en rencontrer une proportion vraiment inattendue. La méthode suivante a été employée.

L'échantillon de terre, passée au tamis d'un millimètre et pesant de 100 à 200 grammes, a été séché à l'étuve, à +100-105°, puis calciné au four à moufle dans une capsule de porcelaine, en couche

(8) Si la vitesse de combustion ne dépendait que du taux d'azote nitrique, l'écart de 0,68 correspondrait pour la poudre A 68 à une vitesse de combustion supérieure de 27 0/0 à celle de la poudre B 7.

(1) G. BERTRAND et V. CIUREA, *C. R.*, t. 192, 1931, p. 990.

mince, à la température du rouge naissant. Le produit de la calcination a été additionné peu à peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à cessation d'effervescence, puis de quelques centimètres cubes en excès de ce réactif et le tout chauffé à siccité au bain-marie, de manière à insolubiliser la plus grande partie de la silice. Le résidu a été délayé dans l'acide chlorhydrique concentré, étendu d'eau, chauffé jusqu'à ébullition, filtré et lavé à l'eau bouillante. On a saturé la solution acide par l'hydrogène sulfuré préalablement filtré à travers un tampon d'ouate. Après 24 heures de repos en vase fermé, le précipité noir a été recueilli, lavé avec une solution très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et saturée d'hydrogène sulfuré, enfin séché et grillé dans une capsule de porcelaine.

Pour s'assurer de l'extraction complète des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré contenus dans la terre, le résidu indissous dans l'acide a été soumis à un ou deux nouveaux traitements semblables au premier. En général, il n'y avait plus visiblement de métal extractible après le deuxième traitement.

Les précipités sulfurés réunis ont été additionnés, après le grillage, d'un peu d'acide nitrique concentré et de quelques gouttes d'acide sulfurique. On a évaporé presque à sec, ajouté quelques centimètres cubes d'eau après refroidissement (environ cinq cm^3 pour le produit de 100 grammes de terre), un volume double d'alcool à 95°, et l'on a abandonné le mélange à lui-même jusqu'au lendemain, dans la capsule couverte de manière à empêcher l'évaporation.

Le précipité a été séparé du liquide surnageant, qui contenait surtout le cuivre, lavé avec de l'alcool étendu de la moitié de son volume d'eau, séché et calciné, ainsi que le filtre. On avait fait attention à n'entraîner que le moins possible le précipité sur le filtre ; on a brûlé celui-ci seulement au rouge naissant et l'on a traité les cendres par quelques gouttes d'acide nitrique et d'acide sulfurique avant la pesée.

Ce précipité contenait le plomb cherché à l'état de sulfate, mais il contenait aussi une certaine quantité de sulfates alcalino-terreux et une petite quantité de silice. Pour le purifier, on l'a traité à plusieurs reprises par une solution d'acétate d'ammonium à 20 0/0, jusqu'à ce que la solution filtrée cesse de donner la moindre réaction par l'hydrogène sulfuré. Les nouveaux précipités, obtenus et recueillis de la même manière que les précédents, ont été réunis, grillés et convertis à leur tour en sulfate par chauffage avec quelques gouttes d'acides nitrique et sulfurique. On a obtenu ainsi un sel de plomb pratiquement pur dont la pesée a mis fin au dosage.

Bien que les réactions utilisées dans les traitements ci-dessus soient déjà très caractéristiques, nous avons tenu à compléter l'identification du précipité recueilli en fin d'analyse en le réduisant au chalumeau pour en extraire le métal ; on l'a mélangé pour cela avec du carbonate de sodium et un peu de cyanure de potassium, puis chauffé sur le charbon au feu réducteur ; on a obtenu, après broyage au mortier d'agate de la masse fondue et refroidie, des globules de plomb aisément reconnaissables à leur couleur, à leur malléabilité et à leur conversion en litharge lorsqu'on les chauffait au feu oxydant sur une petite cupule de cendre d'os.

Nous avons opéré sur deux prélèvements : l'un d'environ 200 grammes qui a été analysé tout entier, et l'autre d'environ un kilogramme, sur lequel on a pris plusieurs échantillons. Voici les chiffres recueillis au cours de ces diverses expériences :

	Poids des échantillons séchés en g.	Poids après calcination en g.	SO^4Pb pesé en g.	Plomb trouvé dans un échant. en mg.	Plomb trouvé par kg. de terre sèche en g.
1er prélèvement.....	178,6	144,7	0,0682	46,6	0,261
2e —	184,7	141,0	0,0561	38,3	0,207
— —	180,7	144,8	0,0638	43,6	0,230
— —	165,6	126,5	0,0541	37,0	0,223
— —	113,6	86,7	0,0377	26,7	0,227

On remarquera que tous les réactifs dont nous nous sommes servis pour l'extraction et la précipitation du plomb sont volatils, par conséquent, faciles à obtenir purs. Nous les avions préparés nous-mêmes par distillation au laboratoire (2). D'ailleurs, la méthode employée, comportant des extractions à blanc, prouve que le plomb n'a pu être apporté ni par les capsules de porcelaine, ni par les réactifs. On doit donc conclure que la terre analysée renfermait réellement du plomb. La proportion en est relativement élevée, puisqu'elle atteint près d'un quart de gramme par kilogramme de terre sèche.

N° 68. — Les combinaisons dites tétrahydropyroniques ont effectivement cette constitution; par M. R. CORNUBERT (en partie en collaboration avec M. P. Robinet).

(4.4.1933.)

Les présentes recherches montrent que les combinaisons dites tétrahydropyroniques engendrées par condensation d'une molécule d'α-alcoyl- ou d'α.α'-dialcoylcyclanone et de deux molécules de benzaldéhyde, avec perte d'une molécule d'eau, ont bien cette constitution.

Une trentaine d'alcoyl- ou arylcyclanones des types :

$$\underbrace{\overline{\quad (CH^2)^x \quad}}_{CH^2.CO.CHR} \qquad \text{et} \qquad \underbrace{\overline{\quad (CH^2)^x \quad}}_{CHR.CO.CHR'}$$

nous ont précédemment donné, par réaction avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, des combinaisons représentant une condensation d'une molécule de cétone et de deux

(2) L'eau distillée du commerce renferme souvent du plomb et d'autres métaux provenant du serpentin en cuivre étamé qui a servi à la condensation. Nous n'avons employé que de l'eau redistillée dans le vide à l'aide d'un appareil de verre.

molécules d'aldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. Nous les avons dénommées « combinaisons tétrahydropyroniques » par analogie avec quelques précédents travaux effectués sauf une exception dans d'autres séries par plusieurs auteurs; toutefois ces derniers n'avaient pas vérifié d'une manière approfondie la constitution qu'ils avaient adoptée.

Petrenko-Kritschenko et Stanichewsky (1), en découvrant ces combinaisons, les avaient dénommées « tétrahydropyrones substituées », puis Petrenko-Kritschenko et Arzibascheff (2) avaient dit que la forme tétrahydropyronique est « la plus probable » sans fournir d'autre explication.

Vorländer et Hobohm (3), à propos du dérivé engendré par la diéthylcétone, avaient estimé qu'il peut *a priori* répondre soit à une formule tétrahydropyronique I soit à celle d'une α-benzylidène-α'-oxybenzyldiéthylcétone II, mais ils avaient exclu cette dernière parce que l'anhydride acétique ne produit pas de déshydratation :

$$(\mathrm{I})\quad \begin{array}{l} CH^3.CH.CO.CH.CH^3 \\ \quad\;\, | \qquad\quad\;\; | \\ C^6H^5.CH-O-CH.C^6H^5 \end{array} \qquad (\mathrm{II})\quad \begin{array}{l} CH^3.CH.CO.C.CH^3 \\ \quad\;\, | \qquad\quad\; \| \\ C^6H^5.CHOH \quad CH.C^6H^5 \end{array}$$

et parce que le brome n'agit que par substitution; pour eux les faits ne pouvaient guère être interprétés qu'en admettant la formation de la diméthyldiphényltétrahydro-γ-pyrone I.

Harries et Muller (4), étudiant la méthyléthylcétone, avaient dit avoir isolé un corps « auquel revient la formule d'une tétrahydropyrone d'après l'analyse et les propriétés » mais sans indiquer ces dernières.

Goldschmiedt et ses collaborateurs (5), examinant la combinaison issue de la benzylméthylcétone, avaient adopté la constitution tétrahydropyronique par analogie avec les travaux de Petrenko-Kritschenko, tandis que Wallach enfin (6) n'avait pas donné de formule au composé isolé par lui avec la tétrahydrocarvone.

Les seuls résultats acquis par ces chimistes et ayant quelque intérêt au point de vue de la structure de ces combinaisons, sont les suivants ;

a) Petrenko-Kritschenko et Dementeïeff (7) traitant le diphényl-

(1) PETRENKO-KRITSCHENKO et STANICHEWSKI, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 994. — PETRENKO-KRITSCHENKO, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1898, t. 31, p. 1508; *J. prakt. Chem.*, 1899, t. 60, p. 140.

(2) PETRENKO-KRITSCHENKO et ARZIBASCHEFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 2051.

(3) VORLÄNDER et HOBOHM, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 1352; 1897, t. 30, p. 2261.

(4) HARRIES et MULLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 968.

(5) GOLDSCHMIEDT et KNÖPFER, *Monatsh. Chem.*, 1897, t. 18, p. 437; 1898, t. 19, p. 406. — GOLDSCHMIEDT et KRECZMAR, *Monatsh. Chem.*, 1901, t. 22, p. 659.

(6) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 305, p. 266.

(7) PETRENKO-KRITSCHENKO et DEMENTEÏEFF *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908. t. 41, p. 1696.

tétrahydropyronedicarbonate d'éthyle III par une solution alcoolique chaude de potasse ont isolé l'acide cinnamique V et l'acide benzylidènemalonique VI dégradé lui-même en aldéhyde benzoïque et acide malonique :

(III) : cycle CO — $COOC^2H^5.CH$ — $C^6H^5.CH$ — O — $CH.C^6H^5$ — $CH.COOC^2H^5$ → (IV) : cycle CO — $COOH.CH$ — C^6H^5CH — O — $CH.C^6H^5$ — $CH.COOH$ →

(V) $COOH.CH = CH.C^6H^5$ + (VI) $(COOH)C(COOH) = CH.C^6H^5$

b) Les points d'attache des deux molécules d'aldéhyde sur la molécule de cétone doivent être en α et α'. En effet :

Goldschmiedt et Kreczmar (5) ont pu passer d'une combinaison benzylidénique de benzylméthylcétone à une combinaison tétrahydropyronique sous l'influence de la potasse.

Harries et Mulier (4) ont obtenu une combinaison tétrahydropyronique en traitant une combinaison benzylidénique de méthyléthylcétone par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence d'une solution aqueuse de soude à 10 0/0.

Inversement Petrenko-Kritschenko et Plotnikoff (8) ont converti la diphényltétrahydro-γ-pyrone en dibenzylidène-acétone sous l'influence de l'acide chlorhydrique en opérant dans l'alcool. Inversement encore Goldschmiedt et Knöpfer (5) ont transformé la combinaison tétrahydropyronique de benzylméthylcétone en une combinaison benzylidénique sous l'influence de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique.

c) Enfin Petrenko-Kritschenko (1) a pu préparer les oximes de ses combinaisons tétrahydropyroniques révélant ainsi la présence du carbonyle cétonique et Wallach (6) a noté qu'il semble que le corps obtenu par lui soit susceptible de fixer deux atomes d'hydrogène.

En ce qui concerne les combinaisons engendrées par les cyclanones, nous avons eu l'occasion de montrer en collaboration avec M. Haller que celle provenant de l'α-méthylcyclohexanone contient encore un groupe carbonyle décelable par formation d'une oxime et que cette combinaison ne doit pas comporter de groupe hydroxyle car nous n'avons pu obtenir de dérivé acétylé (9).

Il y avait donc de fortes présomptions pour que les corps ainsi engendrés au cours de la condensation des cétones et des aldéhydes soient des combinaisons tétrahydropyroniques. Désirant

(8) Petrenko-Kritschenko et Plotnikoff, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. **30**, p. 2801 ; v. aussi 1898, t. **31**, p. 1508 ; 1899, t. **32**, p. 809 ; *J. f. pr. Chem.*, 1899, t. **60**, p. 140.

(9) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 1641.

connaître d'une façon sûre la constitution de ces substances, nous avons cherché à apporter des preuves démonstratives. Nous avons essayé d'établir d'une part que les positions d'attache des restes benzaldéhydiques sont bien en α et α' par rapport au carbonyle cétonique, d'autre part que la formule qui revient à ces substances, est bien une formule tétrahydropyronique :

1° *Position d'attache des restes benzaldéhydiques.*

Une première série de recherches a été faite en essayant de passer de la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone à la combinaison tétrahydropyronique de cette cétone; la position de l'un des groupes benzaldéhydiques se serait ainsi trouvée déterminée. Dans ce but cette combinaison benzylidénique a été mise en présence d'aldéhyde benzoïque et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à la température de — 15° puis abandonné à lui-même. Nous avons ainsi obtenu un corps blanc qui a pu être divisé en trois substances chlorées fondant, respectivement à 170-172°, 180-181° et 199-200°, dont la teneur en halogène a correspondu à la formule $C^{28}H^{27}O^2Cl$ qui est celle d'une combinaison tétrahydropyronique chlorée (10). *A priori* l'acide chlorhydrique agissant sur la combinaison benzylidénique avait dû donner tout d'abord le dérivé hydrochloré d'addition :

$$C^6H^5.CH{=}\overset{|}{C}.CO.\overset{|}{C}\overset{*}{H}.CH^3 \longrightarrow C^6H^5.CHCl.\overset{|}{C}H.CO.\overset{|}{C}H.CH^3$$

et l'aldéhyde benzoïque avait dû ensuite réagir avec le chlorhydrate de benzylidénique fonctionnant comme une α.α'-dialcoylcyclanone (11). Effectivement le chlorhydrate de benzylidène-α-méthyl-

(10) Des recherches qui se poursuivent actuellement en collaboration avec M. Louis, ont montré que les corps F. 170 et 180° sont identiques, mais nous avons isolé une troisième combinaison tétrahydropyronique de ce type.

(11) Ceci nous fait admettre que l'atome de chlore se fixe sur l'atome de carbone de la liaison double faisant partie de la chaîne et non sur celui faisant partie du noyau. Nous rappellerons que Martine [*Ann. de chim. et de Phys.*, 1904 (8), t. 3, p. 49] estime que la fixation d'acide chlorhydrique sur la benzylidènementhone se fait en sens inverse conformément au schéma :

$$C^3H^7.\overset{|}{C}H.CO.\overset{|}{C}{=}CH.C^6H^5 \longrightarrow C^3H^7.\overset{|}{C}H.CO.\overset{|}{C}Cl.CH^2.C^6H^5$$

car les deux benzylidènementhones isolées par lui ont conduit à la même hydrochlorobenzylidènementhone (mais Bœdtker, en s'appuyant sur d'autres expériences, est d'avis contraire, *Bull.* 1915, t. 17, p. 374). Par contre l'acide bromhydrique agissant sur le benzylidènecamphre engendre le corps $C^8H^{14}\Big\langle{}^{CH\cdot CHBr\cdot C^6H^5}_{CO}$ car l'oxyacide correspondant, a son hydroxyle en α par rapport au groupe phényle et ceci pour diverses raisons (v. R. Cornubert Le camphre et ses dérivés p. 151 et 332). Vorländer admet aussi une fixation d'hydracide dans ce sens sur les cétones α,β non saturées (*Lieb. Ann.*, 1905, t. 341, p. 41).

cyclohexanone s'est condensé avec l'aldéhyde benzoïque en le précédent dérivé chloré F. 199-200° avec un rendement à peu près théorique,

La combinaison benzylidénique d'α-méthylcyclohexanone conduisant à une combinaison tétrahydropyronique après addition d'acide chlorhydrique, l'élimination de l'atome d'hydrogène marqué d'un astérisque, devait empêcher toute réaction si les atomes d'hydrogène en α et α' étaient bien engagés dans cette condensation. De fait la benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone n'a pas fourni la moindre trace de produit de condensation (mais il faut noter que le chlorhydrate de cette benzylidénique est peu stable).

Pour compléter ce premier résultat, qui n'était d'ailleurs pas celui que nous recherchions, nous avons considéré les faits suivants : l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone VII donne sa combinaison tétrahydropyronique avec un rendement théorique (12) et il en est de même de l'α.α'-diméthylcyclohexanone (13). Par suite :

(VII) $C^7H^7.CH$ — CO — $CH.CH^3$

(VIII) $C^7H^7.CH$ — CO — $C<^{CH^3}_{CH^3}$

(IX) $^{C^7H^7}_{CH^3}>C$ — CO — $CH.CH^3$

si, dans la cétone VII, les atomes d'hydrogène situés en α et α' sont effectivement engagés lors de la condensation avec l'aldéhyde benzoïque, le remplacement de l'un ou de l'autre de ces atomes par un groupe méthyle devra entraver totalement la production de la combinaison tétrahydropyronique. C'est ce que nous avons observé ; ni l'une ni l'autre des cétones VIII et IX n'a donné la moindre trace de produit de condensation avec le benzaldéhyde (14).

Un troisième essai de démonstration a été tenté en collaboration avec M. Robinet. On sait que l'α.α'-tétraméthylcyclopentanone se coupe sous l'influence de l'amidure de sodium en donnant la tétraméthylvaléramide (15) ; des homologues supérieurs alcoylés ont présenté la même propriété, mais le rendement observé a été très quelconque. Nous avons tenté de couper par l'amidure de sodium la combinaison tétrahydropyronique d'α.α'-diméthylcyclopentanone X ;

(12) Avec 1 mol. d'aldéhyde pour 1 mol. de cétone R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull.* 1929, t. **45**, p. 1159 ; avec 2 mol. R. Cornubert Essais non décrits.

(13) R. Cornubert, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 441.

(14) Au moment où nous avons acquis ce résultat, une critique s'imposait (v. *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 308) ; nous nous sommes demandé si les restes benzaldéhydiques ne s'étaient pas fixés en β, γ ou β' et si l'introduction d'un troisième groupe en ortho par rapport au carbonyle n'aurait pas annihilé la faculté de combinaison avec l'aldéhyde benzoïque. Notre étude de l'oxydation permanganique de la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthylcyclohexanone a éliminé cette critique puisque nous avons obtenu l'acide γ-acétobutyrique, ce qui prouve bien que les deux molécules de benzaldéhyde ont réagi en α et α' par rapport au carbonyle.

(15) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298.

(X)

$$\begin{array}{c} CH^3.C \diagdown\!\!\diagup C.CH^3 \\ | \quad CO \quad | \\ C^6H^5.CH \quad CH.C^6H^5 \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

on peut considérer ce corps comme une cyclopentanone α.α'-tétrasubstituée. Malheureusement, même en opérant au sein du xylène, le résultat a été négatif.

B. — *Constitution des combinaisons dites tétrahydropyroniques* (en collaboration avec M. Pierre Robinet).

Pour établir cette constitution, nous nous sommes adressés à la substance la plus accessible, la combinaison tétrahydropyronique d'α-méthylcyclohexanone XI; nous y avons caractérisé le groupe carbonyle par la production d'une semicarbazone et d'un alcool secondaire, ce qui a corroboré l'isolement d'une oxime mentionné au commencement de ce mémoire; de plus l'oxydation permanganique en milieu aqueux ou acétonique a permis de déceler les acides benzoïque, carbonique et γ-acétobutyrique ainsi que deux produits de dégradation de ce dernier: les acides acétique et oxalique. Enfin en chauffant cette combinaison tétrahydropyronique avec de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse en tube scellé, l'aldéhyde benzoïque a été régénéré à côté de substances de points d'ébullition plus ou moins élevés que nous n'avons pu définir,

(XI)

$$\begin{array}{c} HC \diagdown\!\!\diagup C.CH^3 \\ | \quad CO \quad | \\ C^6H^5.CH \quad CH.C^6H^5 \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

et dans lesquelles nous n'avons pas décelé de combinaison benzylidénique d'α-méthylcyclohexanone mais seulement une petite quantité de matière première inaltérée. Ces produits supérieurs devaient être des produits de condensation de l'α-méthylcyclohexanone sur elle-même. Effectivement en traitant de la même manière la combinaison tétrahydropyronique d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone par l'acide chlorhydrique aqueux, nous avons obtenu le benzaldéhyde et l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone.

Il faut noter que toutes les tétrahydropyrones que nous avons soumises à l'action de l'acide chlorhydrique : combinaisons tétrahydropyroniques d'α.α'-diméthylcyclohexanone, α.α'-diphényltétrahydropyrones, tétrahydropyrone, α.α'-diméthyltétrahydropyrone,

α.α'-diméthyltétrahydropyrone-β.β'-dicarbonate d'éthyle, ont été détruites par l'acide chlorhydrique (dans un cas cependant avec difficulté); sauf dans le cas de la tétrahydropyrone, l'aldéhyde générateur a pu être caractérisé. Le processus de destruction n'est toutefois pas le même dans tous les cas.

En résumé : 1° Les combinaisons tétrahydropyroniques engendrées par les alcoylcyclanones, ont effectivement cette structure et constituent par conséquent des systèmes bicycliques, résultat que nous essayons actuellement d'utiliser ;

2° On peut repasser de ces corps aux cétones symétriques -CHR-CO-CHR'- génératrices en chauffant sous pression avec de l'acide chlorhydrique aqueux; et, comme on peut aussi faire retour des combinaisons benzylidéniques aux cétones dissymétriques -CH^2-CO-CR^2- qui leur donnent naissance, mais alors sous l'influence de la potasse éthylique ($R^t = 20$ 0/0), il y a possibilité, non seulement de séparer par l'aldéhyde benzoïque les deux constituants formés par alcoylation des α-alcoylcyclohexanones, mais encore d'atteindre chaque constituant à l'état de pureté.

Partie expérimentale.

A. — *Position d'attache des restes benzaldéhydiques.*

Nous rappellerons que nous avons cherché à passer de la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone à la combinaison tétrahydropyronique de cette cétone.

1° *Essai de passage de la benzylidène-α-méthylcyclohexanone à la combinaison tétrahydropyronique.*

9 g. de combinaison benzylidénique (1 mol.) sont dissous dans 10 g. de benzaldéhyde (2 mol.) (la quantité correspondant à 2 mol. étant nécessaire pour avoir une solution claire). On commence par refroidir par de la glace puis on fait passer l'acide chlorhydrique (16). Au bout de quelques minutes de barbotage, on introduit dans la glace la quantité voulue de sel marin pour atteindre la température de — 15° et l'on sature d'acide chlorhydrique (si l'on utilisait immédiatement un mélange réfrigérant, on aurait précipitation partielle de benzylidénique). A la fin de la saturation, le produit est rouge et visqueux. On abandonne pendant 48 heures; au bout de 20 h. de contact la cristallisation est totale et le produit a une couleur rouge noire. Par reprise au carbonate de sodium à 10 0/0 la teinte tombe au jaune pâle et un insoluble subsiste. On l'essore et le sèche; il pèse 8,7 g. Cette matière est épuisée à l'éther ce qui la blanchit; nous l'examinerons plus loin sous l'appellation dépôt A.

Cette solution éthérée, utilisée à rassembler le liquide provenant

(16) En collaboration avec M. Robinet nous avons également essayé de réaliser ce passage sous l'influence de la potasse; le résultat a été négatif.

de l'essorage du dépôt A, a été chauffée pour faire disparaître l'éther puis on a entraîné à la vapeur. L'aldéhyde benzoïque (que nous croyions être en excès) a été éliminé, et le résidu d'entraînement s'est pris par refroidissement en une résine brun jaune et dure qu'on a dissous dans une solution éthéroalcoolique; par évaporation spontanée s'est fait un nouveau dépôt (dépôt B) pesant 0,6 g. et peu de temps après a commencé une séparation de résine gluante dont il n'a plus été possible d'isoler de cristaux.

Le dépôt A, qui a fondu à 173-174°, a constitué un produit blanc, très peu soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'éther mais très soluble dans le benzène froid. Par des épuisements successifs à l'alcool bouillant il a pu être divisé en fractions qui ont présenté les points de fusion 170-172, 180-181 et 199-200°. Ces corps, qui contiennent du chlore, se décomposent en fondant. Le dépôt B a fondu à 178-182°; nous n'avons pas cherché à le diviser.

L'analyse des trois fractions précédentes a montré qu'elles ont la même teneur en chlore et sont isomères :

Portion	Trouvé Cl 0/0	th. p. $C^{28}H^{27}O^2Cl$
F : 170-172	7,82	
180-181	8,03	Cl 0/0 8,25
199-200	8,16	

Cette formule $C^{28}H^{27}O^2Cl$ est celle d'un produit de condensation d'une mol. de chlorhydrate de benzylidène-α-méthylcyclohexanone et de 2 mol. de benzaldéhyde avec perte d'une mol. d'eau, c'est-à-dire que cette substance serait la combinaison tétrahydropyronique du chlorhydrate de benzylidène-α-méthylcyclohexanone.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur le chlorhydrate de benzylidène-α-méthylcyclohexanone.

Vorländer (17) a montré qu'une combinaison benzylidénique peut donner un chlorhydrate instable, liquide rouge, et un chlorhydrate stable incolore, ce dernier s'obtenant généralement au sein de l'éther de pétrole. Nous avons préparé le chlorhydrate de benzylidène-α-méthylcyclohexanone au sein de l'éther de pétrole et nous avons obtenu un corps fondant à 90°,5. — Analyse : trouvé Cl 0/0 14,75 th. p. $C^{14}H^{17}OCl$: 15,00.

2 g. de ce chlorhydrate (1 mol.) ont alors été dissous dans 5 g. d'aldéhyde benzoïque (th. 2 g. environ en utilisant 2 mol. ; le grand excès d'aldéhyde ainsi employé sert de solvant) et traités par l'acide chlorhydrique dans les conditions précédemment indiquées. Après 1 heure de contact, le produit s'est pris en masse. Il en a été obtenu 3,4 g. d'une matière qui a présenté les caractères suivants : suintement 192°, fusion 200°, clair à 205°. L'analyse de ce corps a montré qu'il répond encore à la formule $C^{28}H^{27}O^2Cl$: Cl 0/0 tr. 8,10 th. 8,25.

(17) Vorländer, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **341**, p. 1; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. **36**, p. 1470 et 3528; 1904, t. **37**, p. 1644 et 3364.

Il faut remarquer qu'il présentait les mêmes solubilités que les substances précédemment isolées qui sont celles des combinaisons tétrahydropyroniques, et que, en adoptant cette formule, 2 g. de chlorhydrate devaient donner 3,65 g. de combinaison tétrahydropyronique.

Ceci montre que la génération d'une combinaison benzylidénique et d'une combinaison tétrahydropyronique à partir de l'α-méthylcyclohexanone représente un phénomène d'orientation.

Recherche de la benzylidène-α-méthylcyclohexanone par la réaction à l'aldéhyde benzoïque.

Dans un précédent mémoire (18), nous avons montré en collaboration avec M. Chr. Borrel, que la combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone pouvait être aisément décelée dans ce que nous appelons la « benzylidénique liquide » par hydrogénation en α-méthyl- α'-benzylcyclohexanone et condensation de cette dernière avec l'aldéhyde benzoïque en combinaison tétrahydropyronique.

Nous avons cherché à caractériser cette benzylidénique par condensation avec l'aldéhyde benzoïque. 9 g. de « benzylidénique liquide » d'α-méthylcyclohexanone ont été mélangés avec 10 g. d'aldéhyde benzoïque et le mélange a été saturé à — 18° avec de l'acide chlorhydrique; au bout de 4 jours de contact la prise en masse était en apparence totale. De ce produit nous avons extrait un solide blanc pesant 2,7 g.; après des épuisements à l'alcool, ce corps chloré a fondu à 172-173°. — Analyse: Cl 0/0 tr. 7,82.

Dans le cas du chlorhydrate cristallisé nous avons donc obtenu l'isomère de point de fusion le plus élevé; avec la benzylidénique impure que constitue cette benzylidénique liquide, il semble au contraire ne se faire que l'isomère de bas point de fusion.

2. — Nécessité des atomes d'hydrogène en α et α' par rapport au carbonyle.

La préparation des deux cétones de méthylation de l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone a été facilement réalisée.

a) *α.α-diméthyl-α'-benzylcyclohexanone* : $C^{15}H^{20}O$

$$C^7H^7.CH \quad \text{(cycle)} \quad C<^{CH^3}_{CH^3}$$
CO

Cette cétone a été obtenue par hydrogénation catalytique de la benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone au moyen d'un nickel formique; elle constitue un liquide distillant à 179° sous 29 mm.; $d_{13} = 1,005$, $n_D^{13} = 1,5251$. — R. M. 65,9 th. p. $C^{15}H^{20}O$(3 |=), 65,7.

(18) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1381.

L'oxime F. 145° a été obtenue avec un très bon rendement par ébullition de la solution alcoolique de cétone avec les quantités équimoléculaires de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium. — Analyse : N 0/0 tr. 5,8, th. p. $C^{15}H^{21}ON$: 6,06.

La semicarbazone a été préparée dans les mêmes conditions par une ébullition de 12 heures de la solution alcoolique ; le rendement a été de 41 0/0. Elle fond à 201-202°. — Analyse : N 0/0, tr. 15.7, th. p. $C^{16}H^{23}ON^{3}$ 15,4.

Essai de condensation avec l'aldéhyde benzoïque. — 5 g. de cétone (1 mol.) et 5 g. de benzaldéhyde (2 mol.) ont été mélangés et saturés d'acide chlorhydrique à la température de — 15° ; après 48 heures de contact, le liquide avait pris une teinte rouge et était très mobile. Le traitement ultérieur a permis de séparer par distillation fractionnée 4,5 g. d'aldéhyde et 4,5 g. de cétone mais pas la moindre trace d'un produit de condensation.

b) *α-méthyl-α-benzyl-α'-méthylcyclohexanone* : $C^{15}H^{20}O$

$C^{7}H^{7}$, CH^{3} > C — CH.CH^{3}
CO

Deux méthodes permettaient *a priori* d'atteindre cette cétone : 1° la méthylation de l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone par transformation de cette dernière en dérivé oxyméthylénique et hydrogénation de celui-ci ; 2° la benzylation de l'α.α'-diméthylcyclohexanone. La première ne nous a pas donné satisfaction à cause du faible rendement avec lequel nous avons isolé l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone ; la seconde nous a fourni le produit cherché.

Préparation de l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone : ($C^{14}H^{18}O$)

C < CH^{3}, $C^{7}H^{7}$
CO

Elle a été obtenue par action de la potasse alcoolique sur la benzylidène-α.α-méthylbenzylcyclohexanone (19). 86 g. de benzylidénique ont fourni 31 g. de cétone brute ; après deux fractionnements, il en a été extrait 13 g. d'α.α-méthylbenzylcyclohexanone, liquide incolore un peu visqueux bouillant à 178° sous 27 mm. soit un rendement de 21 0/0 ; d_{15} : 1,034 ; $n_D^{15} = 1,5385$. — R. M. tr. 61,15, th. p. $C^{14}H^{18}O^{3}$, 3 |= 61,06.

Homogénéité de cette cétone. — Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que les cétones régénérées des benzylidéniques redonnent

(19) R. CORNUBERT, Chr. BORREL et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 449.

les mêmes benzylidéniques par condensation avec l'aldéhyde benzoïque, mais nous n'avions jamais examiné spécialement l'homogénéité de ces cétones régénérées. Or, cette réaction à la potasse alcoolique est une opération brutale et l'on pouvait craindre une transposition. Nous avons constaté que cette cétone est intégralement transformable en sa combinaison benzylidénique.

Benzylation de l'α.α'-diméthylcyclohexanone.

20 g. d'α.α'-diméthylcyclohexanone régénérée de l'oxime fondant à 118° ont été traités par 7 g. d'amidure de sodium (th. 6,2) après dissolution dans 200 cm³ d'éther anhydre. L'amidure n'a pas agi à froid, mais dès que le chauffage eut commencé, le dégagement d'ammoniaque s'est produit. Après 4 heures d'ébullition et refroidissement, 28 g. de bromure de benzyle (th. 27,2) ont été ajoutés; le bromure a réagi violemment et n'a pu être introduit que peu à peu. Après 3 heures d'ébullition le traitement habituel a été pratiqué. Le fractionnement final sous 19 mm. a donné en particulier 17 g. bouillant à 172-190° et 3 g. distillant à 240-245°.

La redistillation de la première fraction a conduit à 13 g. de la cétone cherchée bouillant à 174° sous 22 mm.; $d_{18,5}$ 1,014; $n_D^{18.5}$: 1,5297. R. M. tr. 65,8, th. p. $C^{15}H^{20}O(3 |\overline{=})$, 65,7; c'est un produit d'odeur douce et anisée surtout à chaud, différente de celle du précédent isomère, plus forte et ne rappelant pas l'anis; quant à l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone, elle a une odeur astringente encore plus forte.

La fraction distillant à 240-245° constituait un liquide très visqueux; abandonné à lui-même, ce liquide n'a pas tardé à engendrer des cristaux qui se sont développés peu à peu; après plusieurs mois d'abandon, ils étaient encore imprégnés de liquide visqueux. Par recristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu l'α.α-méthylbenzyl-α'.α'-méthylbenzylcyclohexanone, F. 78°. — Analyse tr. H 0/0, 8,96; C 0/0, 85,82; th. p. $C^{22}H^{26}O$: H 0/0, 8,50; C 0/0, 86,27.

Dérivés de l'α.α-méthylbenzyl-α'-méthylcyclohexanone.

Oxime. — Elle a été obtenue dans les conditions indiquées pour le précédent isomère, avec un très bon rendement en produit brut, mais la purification dans l'alcool a été assez pénible. Il en a été isolé une oxime fondant à 155-156°. (Analyse : N 0/0 tr. 5,8 th. p. $C^{15}H^{21}ON$: 6,06) et non deux ainsi qu'il a été indiqué antérieurement (13).

Semicarbazone. — Des essais de préparation soit à chaud, soit à froid en prenant des quantités équimoléculaires des réactifs ne nous ont donné qu'une petite quantité d'hydrazodicarbonamide. Toutefois en traitant à chaud 1 mol. de cétone par 5 mol. de chlorhydrate de semicarbazide et 5 mol. d'acétate de sodium en solution alcoolique, il a été isolé une très petite quantité de cristaux dont

la microanalyse a révélé une teneur en azote de 14,3 0/0 contre une théorie de 15,4 ($C^{16}H^{23}ON^{3}$).

Essai de condensation avec l'aldéhyde benzoïque. — Il s'est révélé en tous points identique à celui du précédent isomère.

c) *α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone* : $C^{14}H^{18}O$

$CH^3.CH$ — cycle — $CH.C^7H^7$
CO

Cette cétone a été étudiée dans un précédent mémoire; pour comparaison avec les homologues supérieurs que nous venons de décrire, nous en avons préparé l'oxime et la semicarbazone.

L'oxime a été isolée dans les conditions ci-dessus indiquées et ceci avec un très bon rendement, F. 115°. — Analyse : N 0/0 tr. 6,45, th. p. $C^{14}H^{19}ON$, 6,45. Elle est très soluble dans l'alcool.

La semicarbazone a été obtenue avec un rendement de 58 0/0; elle a fondu à 163-164°. — Analyse: N 0/0 tr. 16,0, th. p. $C^{15}H^{21}ON^{3}$, 16,2.

B. — *Constitution des combinaisons dites tétrahydropyroniques.*

(en coll. avec M. Pierre Robinet).

Pour la raison que nous avons indiquée dans l'introduction, nous avons effectué cette étude sur la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthylcyclohexanone. Pour la préparer nous avons utilisé le mode opératoire déjà décrit (20), mais en opérant sur des quantités de matière allant jusqu'à 60 g. de cétone; le rendement s'est maintenu.

1° *Caractérisation du carbonyle.*

L'un de nous, en collaboration avec M. Haller (9) a montré l'existence de ce carbonyle en préparant l'oxime de cette combinaison XI. Nous en avons également obtenu une semicarbazone fondant à 220-223° en chauffant lentement et à 230° en chauffant plus rapidement (Analyse N 0/0, 11,6, th. 11,6). De plus, par réduction par le sodium et l'alcool absolu nous avons isolé des résines à côté d'une petite quantité de matière première inaltérée; par l'éther de pétrole ces résines ont fourni une faible quantité d'une substance F. 127-128° (0,3 g. à partir de 2 g. de matière première) qui est l'alcool secondaire correspondant (Analyse tr. H 0/0, 7,73 et 7,63; C 0/0, 81.35 et 81,27 th. p. $C^{21}H^{24}O^{2}$: H 0/0, 7,79; C 0/0, 81,81). Cet alcool se forme aussi dans l'action de la potasse alcoolique sur la tétrahydropyronique en faisant bouillir pendant 1 h. 1/2

(20) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1382.

une solution alcoolique de 2,2 g. de potasse et de 5 g. de combinaison tétrahydropyronique dans 11 cm³ d'alcool ordinaire; il y a simultanément production de résine et d'une matière ayant l'aspect de l'étoupe; aussi le mieux est-il, pour préparer cet alcool, de reproduire l'essai précédent mais en employant l'alcool isobutylique au lieu d'alcool éthylique. On obtient ainsi environ 1,5 g. d'alcool pur et une très petite quantité d'un corps dont le point de fusion maximum a été de 140-150° dont nous avons dû interrompre la purification par manque de matière.

2° *Caractérisation de l'oxygène pyronique.*

On sait que la pyrone, mise en présence d'*ammoniaque*, donne la pyridone par simple chauffage à la pression atmosphérique, c'est-à-dire que l'oxygène pyronique est remplacé par le groupe NH. Nous avons tenté cette réaction avec la combinaison tétrahydropyronique d'α-méthylcyclohexanone, mais cette dernière a été retrouvée inaltérée même après un chauffage en tube scellé à 110° pendant 8 jours avec une solution hydroalcoolique d'ammoniaque.

Action de l'acide chlorhydrique. — Nous avons indiqué dans l'introduction que l'acide chlorhydrique paraissait être un réactif des tétrahydropyrones mais qu'il n'agissait pas sur ces corps suivant un processus unique. Nous allons décrire ici nos expériences relatives à la combinaison tétrabydropyronique de l'α-méthylcyclohexanone.

5 g. de cette tétrahydropyrone ont été chauffés pendant 9 heures à 125-130° avec 8 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux commercial et 7 cm³ d'eau (21). Un entraînement à la vapeur a enlevé le benzaldéhyde puis un produit difficilement entraînable à odeur de bergamote; une portion non entraînable a subsisté. Cette dernière a été divisée en deux fractions distillant sous 15 mm. à 180-215° et 215-250° à côté de résines résiduaires. De la première nous avons obtenu une petite quantité de semicarbazone fondant à 190-198° différente de celle (F. 210°) de benzylidène-α-méthylcyclohexanone (mélange F. 175-180°); de là deuxième il a été extrait une petite quantité de tétrahydropyrone inaltérée.

N'ayant pu déceler d'α-méthylcyclohexanone, nous avons pensé que cette cétone avait dû cependant se former mais qu'elle s'était condensée sous l'influence de l'acide chlorhydrique à haute température. Pour nous assurer de la validité de ce raisonnement nous avons hydrolysé une tétrahydropyrone dérivant d'une cyclanone non condensable sur elle-même, c'est-à-dire d'une α.α'dialcoylcyclanone. Nous avons choisi celle d'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone. Dans ce cas la température de 125-130° a été insuffisante pour

(21) Nous avons également utilisé un mélange de 8 cm³ d'acide acétique et de 7 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux du commerce; le résultat a été le même. Avec l'acide cristallisable saturé d'acide chlorhydrique, on ne trouve qu'un liquide chloré distillant à 230-250° sous 15 mm., perdant son chlore assez rapidement en augmentant de viscosité.

observer l'hydrolyse, et il a fallu opérer à 155-160°; les antres conditions opératoires ont été exactement celles indiquées ci-dessus. Le produit d'hydrolyse a été entraîné à la vapeur; le benzaldéhyde a passé tout d'abord puis une cétone peu entraînable a distillé lentement, restant d'ailleurs en majeure partie dans le ballon d'entraînement. Le résidu d'entraînement s'est pris en cristaux qui, après essorage, pesaient 1 g. De ceux-ci par épuisement à l'alcool, nous avons obtenu 0,5 g. de matière première pure fondant à 191°, même à l'épreuve de mélange avec le produit initial. Le précédent liquide d'essorage a été épuisé à l'éther; l'élimination de ce dernier a laissé 1,2 g. d'un liquide d'odeur faible; celui-ci, mélangé à 1,2 g. de benzaldéhyde a été saturé d'acide chlorhydrique à —15° et s'est pris en masse en 12 heures fournissant, par le traitement classique, 1,2 g. d'un produit légèrement chamoisé fondant à 191°, même à l'épreuve du mélange avec la matière initiale.

Lors de l'hydrolyse des combinaisons tétrahydropyroniques d'alcoylcyclanones il y a donc production de la cétone génératrice de ces dernières ;

3° *Oxydation permanganique.*

Cette oxydation a été poursuivie d'abord en milieu aqueux puis en milieu acétonique.

15 g. de combinaison tétrahydropyronique ont été mis en présence de 10 g. de carbonate de sodium dissous dans 80 cm³ d'eau et de 22 g. de permanganate de potassium dissous dans 420 cm³ d'eau; le mélange a été abandonné pendant deux mois et demi; l'excès de permanganate a été détruit par la quantité voulue de bisulfite. Le bioxyde de manganèse a été essoré, épuisé à l'alcool bouillant; il en a été extrait 11 g. de tétrahydropyrone inaltérée et 1,75 g. de résines. De la solution aqueuse nous n'avons pu enlever trace de produit neutre par épuisement à l'éther. Après concentration à 150 cm³, une addition d'acide sulfurique a précipité 1,9 g. de produit dont une sublimation a extrait 1,2 g. d'acide benzoïque pur. Trois épuisements de la solution aqueuse à l'éther ont permis de caractériser les acides benzoïque et acétique. Après une nouvelle concentration à 25 cm³ et un épuisement à l'éther, il a été extrait une certaine quantité d'acide oxalique.

L'insuffisance de ces résultats nous a fait reprendre cette étude en milieu acétonique; 15 g. de combinaison tétrahydropyronique ont été dissous dans 50 cm³ d'acétone pure et additionnés d'une solution de 12 g. de permanganate de potassium dans 800 cm³ d'acétone; la décoloration s'est produite en trois jours. La solution acétonique et l'acétone de lavage du bioxyde de manganèse, ont été évaporés à sec; par reprise à l'alcool il a été obtenu 9 g. de tétrahydropyrone brute et 1,5 g. d'une résine jaunâtre. De cette dernière nous avons isolé 0,65 g. de combinaison tétrahydropyronique et 0,25 g. d'une substance neutre de teinte légèrement jaunâtre fondant à point fixe à 145-146° et qui pourrait être l'alcool tertiaire XII. — Analyse tr. H 0/0, 6,83 ; C 0/0, 76,12; th. p. $C^{21}H^{22}O^{3}$:

(XII)

OH.C C CH³
CO
C⁶H⁵.CH CH.C⁶H⁵
O

H 0/0, 6,83; C 0/0, 78,26.

La solution aqueuse d'épuisement de l'insoluble dans l'acétone, a été concentrée à 150 cm³; une addition d'acide sulfurique a dégagé du gaz carbonique et a provoqué une précipitation d'un acide qui, par sublimation, a fourni 0,8 g. d'acide benzoïque. Le liquide d'essorage a été épuisé à quatre reprises avec 300 cm³ d'étber; dans le résidu d'évaporation de ce dernier nous avons décelé l'acide benzoïque, l'acide acétique et l'acide γ-acétobutyrique, ce dernier grâce à sa semicarbazone F. 171-172°. Une nouvelle concentration à 25 cm³ et un nouvel épuisement à l'éther n'a fait trouver que l'acide γ-acétobutyrique que nous avons préparé spécialement par oxydation permanganique de l'α-méthylcyclopentanone (22).

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 69. — Appareil à sublimer l'iode; par R. JACQUEMAIN.

(27.12.1932.)

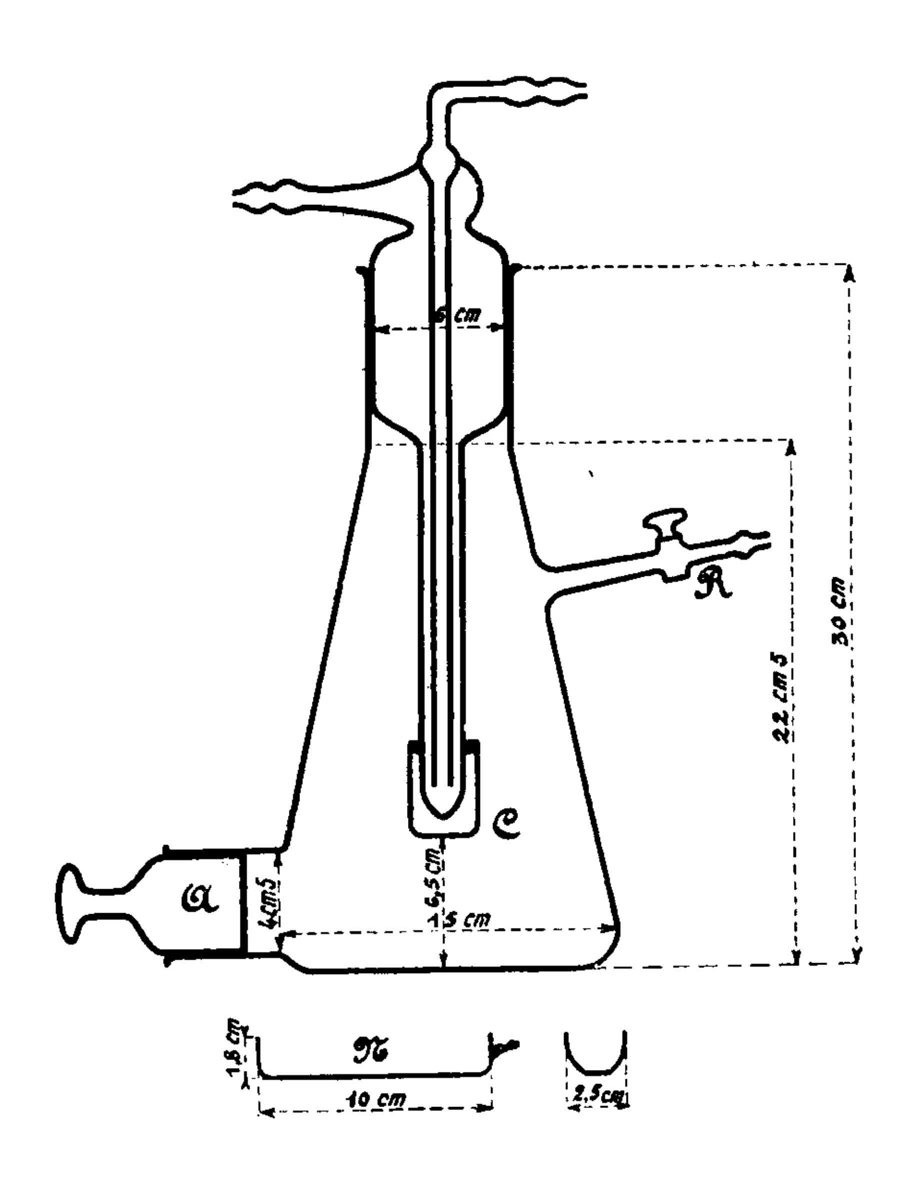
Les laboratoires d'enseignement et de recherches qui utilisent pour les dosages et les préparations d'importantes quantités d'iode ont, par suite du prix élevé de ce produit, généralement avantage à le récupérer.

Cette récupération se fait habituellement de la façon suivante : l'iode, préalablement transformé en iodure alcalin, est précipité sous forme d'iodure cuivreux ; ce composé, convenablement séché, est ensuite décomposé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Cette opération s'effectue commodément dans une cornue dont le col s'engage dans celui d'un ballon refroidi. On obtient finalement de l'iode très impur mélangé d'eau, d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et il est nécessaire de le purifier par sublimation avant de l'utiliser à nouveau. Cette dernière opération est la plus délicate et la plus longue. Pour la simplifier j'ai fait construire l'appareil représenté par le schéma ci-dessous.

(22) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1909, t. 331, p. 324.

Il se compose essentiellement d'une fiole conique en Pyrex munie à sa partie inférieure d'une large tubulure A et près du col d'un robinet R. Un réfrigérant formant bouchon émeri s'adapte au col, d'autre part une coupelle C est suspendue par deux crochets à la base du réfrigérant. Trois nacelles N pouvant contenir chacune 50 g. d'iode peuvent être placées dans l'appareil.



Les nacelles N remplies d'iode à sublimer sont introduites dans la fiole par la tubulure A. Le robinet R est ouvert afin d'équilibrer la pression intérieure avec la pression atmosphérique. On fait fonctionner le réfrigérant, puis l'appareil est chauffé, soit au bain de sable, soit en le plaçant sur une épaisse plaque d'aluminium.

La sublimation terminée et l'ensemble étant froid, on enlève la coupelle C qui contient l'eau et l'acide sulfurique. Les nacelles sont après nettoyage à demi remplies d'acide sulfurique et replacées. On fait alors un vide convenable dans l'appareil par le robinet R ce qui permet de sécher l'iode très rapidement.

L'extraction de l'iode sec se fait facilement, il suffit après avoir enlevé les nacelles de passer un agitateur sur les parois de la fiole pour détacher les cristaux ; cette opération étant rendue aisée par suite du diamètre du col. L'iode est ensuite versé par la tubulure A.

En résumé, l'appareil ci-dessus permet d'obtenir rapidement, avec le minimum de manipulations et sans aucune perte, de l'iode sublimé parfaitement sec, à partir d'iode humide et impur.

(Laboratoire de Chimie appliquée
de la Faculté des Sciences de Besançon.)

N° 70. — Note de laboratoire. — Appareil pour l'épuisement continu d'une solution aqueuse par l'éther; par M. Alfred LEMAN.

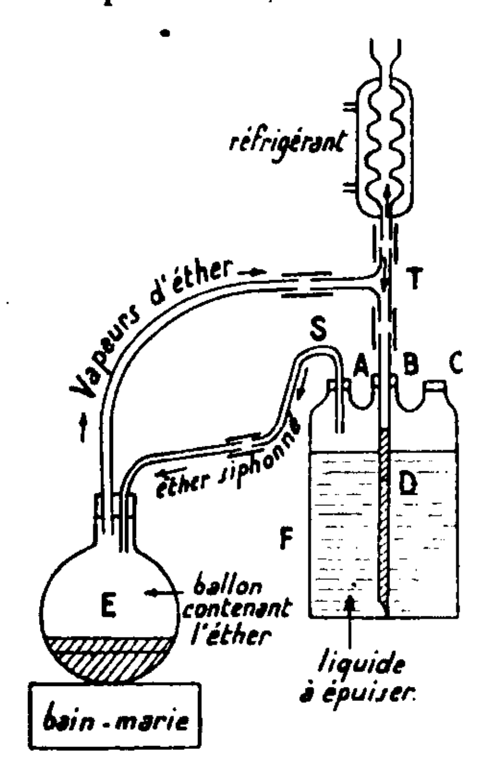
(1.4.1933.)

Ayant fréquemment à épuiser par l'éther une solution aqneuse irritant la peau, nous avons été amenés à monter un appareil à épuisement continu, genre Soxhlet. La construction en est très simple, et l'appareil peut être facilement réglé selon la quantité de liquide à extraire.

L'ensemble comprend :

1° Un *flacon* de un litre à *trois tubulures* A, B, C, contenant le liquide à extraire. La stabilité de l'appareil est meilleure avec un flacon qu'avec un ballon;

2° Un *ballon E*, de 500 cm³, placé sur un bain-marie, et contenant l'éther servant à l'épuisement;



3° Un *siphon S*, fabriqué avec un tube de verre étroit (de 2 à 3 mm. de diam.);

4° Un simple *tube de verre D*, taillé en biseau à une extrémité, ou mieux, affleurant à un bouchon de liège percé d'un trou, l'extrémité inférieure étant découpée par deux rigoles en forme de croix;

5° Un *tube en forme de T*, fabriqué avec du tube de verre large (environ 12 mm. de diam.).

On peut évidemment gagner un raccord en faisant de D et de T un même tube.

Montage de l'appareil. — La tubulure *centrale* du flacon, B, est fermée par un bouchon à un trou, laissant passer le tube en biseau D, lequel est raccordé au tube en T, lui-même relié à un réfrigérant; la branche horizontale du tube en T est relié au ballon E par un tube de verre recourbé.

La tubulure de *droite*, C, est fermée par un bouchon plein; elle sert à introduire le liquide à extraire.

La tubulure de *gauche*, A, est fermée par un bouchon à un trou laissant passer le siphon S; celui-ci est relié au ballon E par un tube de verre recourbé. Les raccords sont en caoutchouc épais.

Fonctionnement: On introduit le liquide à épuiser dans le flacon; on règle le siphon pour qu'il soit à environ 1 centimètre de la surface du liquide, on chauffe le bain-marie; les vapeurs d'éther se condensent dans le réfrigérant; par l'extrémité du tube D, l'éther barbote dans le liquide et l'épuise. Quand il y a suffisamment d'éther surnageant la solution aqueuse, il se produit un siphonnage. Pendant quelque temps, départ d'éther goutte à goutte, puis de nouveau siphonnage.

La *condition* d'un bon fonctionnement de l'appareil est une différence de niveau suffisante entre le siphon S et la branche horizontale du tube en T; pour une colonne de liquide de densité voisine de 1,05 et de hauteur 15 cm., cette différence de niveau doit être d'au moins 4 cm.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté libre de Lille.)

REMARQUES
SUR LA NATURE DES VALENCES
EN CHIMIE ORGANIQUE

Par G. URBAIN.

Conférence faite devant la Société chimique, le 10 mars 1933.

L'idée d'après laquelle les atomes sont fixés dans la molécule par des liaisons est une idée fort ancienne dont on trouve l'expression la plus naïvement primitive dans les atomes crochus de Lemery. Cette image ayant paru grossière, l'union des atomes devint ensuite, conformément à l'esprit de la fin du XVIIe siècle, affaire de sentiment, ce dont témoigne la notion anthropomorphique d'affinité.

Cependant, Newton, qui soutenait la théorie anticartésienne des actions à distance, expliquait les réactions chimiques par une attraction mutuelle des atomes qui n'était, à ses yeux, qu'un cas particulier de l'attraction universelle, alors que Descartes avait imaginé des atomes-tourbillons susceptibles de s'unir immédiatement suivant des mécanismes analogues à ceux dont l'hydro- et l'aéro-dynamique donnent l'exemple.

Mais, en un temps où la notion d'élément relevait de la seule métaphysique, et où les lois les plus fondamentales de la Chimie étaient absolument ignorées, Newton, aussi bien que Descartes, devaient s'en tenir à des aperçus généraux échappant au contrôle de l'expérience. Dans la deuxième moitié du XVIII[e] siècle, les Académiciens d'Arcueil — Laplace, Lavoisier, Monge, Berthollet et quelques antres — reprenaient, en vain pour la Chimie, les idées de Newton. L'atomisme devait être doté ensuite, par Dalton, de bases expérimentales qui, ne relevant que des seules lois fondamentales de la stoechiométrie, ne pouvaient apporter aucune lumière sur la nature des liaisons à l'intérieur de la molécule.

A la suite des travaux de Volta, l'action chimique du courant fut, dans les Laboratoires de chimie, l'objet de nombreuses recherches. C'est Davy qui, en isolant le potassium et le sodium, obtint dans cette voie les résultats les plus remarquables. Nul ne douta plus, dès lors, que les liaisons atomiques fussent d'ordre électrique.

Cette idée a été magistralement développée par le chimiste le plus représentatif de l'époque, Berzélius, dont l'autorité était universellement reconnue.

Ce savant illustre avait déjà inventé les symboles, les formules et le pluralisme chimiques. Il avait distingué deux sortes de composés : les uns résultaient de la simple juxtaposition d'un petit nombre d'atomes, pour former des molécules simples ; les autres associaient de telles molécules simples pour former ce que nous appellerions aujourd'hui des complexes.

Berzélius entendait n'exprimer de la sorte que des faits. Pour les interpréter, il attribuait, tant aux atomes qu'aux molécules simples, des charges électriques de l'un et de l'autre signes. L'union des atomes dans les molécules simples et des molécules simples dans les molécules complexes résultait ainsi de l'attraction électrostatique des charges de signes contraires en présence.

Tel est le fond du système dualiste, ou mieux, pluraliste, dont la classification électrochimique devait être le monument impérissable.

La doctrine de Berzélius a dominé la Chimie durant un demi siècle. Elle épousait la forme d'un grand nombre de faits qu'elle interprétait simplement. Sa grande simplicité fut sans doute la cause de son succès rapide et universel. Malheureusement, la simplicité ne peut guère être obtenue qu'au moyen de principes trop absolus ou trop largement généralisés.

La théorie berzélienne avait précisément classé de façon trop rigide les atomes en positifs et négatifs. Les atomes positifs étaient ceux des métaux, et les atomes négatifs ceux des métalloïdes. Nous savons aujourd'hui que la distinction entre métaux et métalloïdes est grossière. En vain a-t-on cherché à la fonder successivement sur l'aspect des corps simples et sur leur conductibilité électrique, sur l'aptitude qu'ils ont à former soit des acides, soit des bases, sur le signe des électrodes où ils apparaissent dans l'électrolyse. Aucune de ces considérations n'a pu fournir la matière d'une définition véritable.

Dans la classification périodique qui prévaut aujourd'hui, on distingue des familles *naturelles* où se groupent indistinctement des éléments dont les uns présentent les caractères attribués aux métalloïdes, et les autres les caractères attribués aux métaux, ce qui serait inadmissible si une différence absolue séparait métalloïdes et métaux.

C'est qu'en effet un même élément peut se comporter tantôt comme un métal, tantôt comme un métalloïde, comme on le voit pour l'hydrogène qui, dans l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique, se dégage à la cathode, alors qu'il se dégage à l'anode dans l'électrolyse de l'hydrure de lithium fondu.

On doit donc conclure qu'un élément peut être tantôt positif — c'est-à-dire se comporter comme un métal —, tantôt négatif et alors se comporter comme un métalloïde.

Si l'on convient d'appeler *électrovalences* les valences qui ressortissent aux charges électriques et que peuvent symboliser légitimement les signes + ou — représentant des charges élémentaires, on pourra dire qu'un même élément admet des électrovalences tantôt positives, tantôt négatives.

A ma connaissance, une telle idée a été exprimée d'abord par Abegg (1) ; puis par E. Saz (2) ; et enfin par Dutoit (3).

Ces auteurs l'ont appliquée en Chimie minérale seulement.

Mais, du temps de Berzélius, les charges électriques imposées à tout atome ne pouvaient guère varier en grandeur, et encore moins changer de signe. Ce manque de souplesse devait, vis-à-vis de nombreux faits, mettre la théorie en fâcheuse posture. L'erreur de la doctrine ne provenait donc pas, comme on l'a cru plus tard, de l'hypothèse même des charges, mais des restrictions d'une simplicité outrancière imposées à ces charges.

La première atteinte dont la doctrine berzélienne eût à souffrir fut portée par J. B. Dumas qui lui opposa la théorie connue sous le nom de *théorie des substitutions*.

Il paraissait alors impossible qu'un atome de chlore négatif puisse se substituer à un atome d'hydrogène positif. Cependant, Dumas montrait que ce résultat pouvait être obtenu en faisant réagir le chlore sur l'acide acétique. Les divers acides chloracétiques prennent, en effet, naissance dans ces conditions.

Les faits de ce genre se sont rapidement multipliés, et chacun d'eux diminua un peu la confiance qui avait été si généreusement accordée à la théorie de Berzélius.

Il eût évidemment suffi d'admettre que la charge du carbone changeait lorsque, dans un composé organique, on remplaçait un atome considéré comme positif par un atome considéré comme négatif. Cette simple remarque, sur laquelle je désirerais retenir votre attention, ne fut pas faite parce que l'invariance des charges était considérée comme une nécessité de la théorie.

Avec Laurent, inventeur de la théorie des types, la combinaison chimique — au moins en chimie organique — cessa d'être affaire de charges pour être affaire de types correspondant seuls à des architectures moléculaires possibles.

Mais ce qui restait du crédit dont avait bénéficié la doctrine berzélienne devait s'évanouir d'une façon que la génération qui a précédé la nôtre a pu croire définitive lorsque Gehrardt eut entièrement rénové l'atomisme et condamné la doctrine des équivalents. Renonçant au pluralisme, ce hardi novateur proposa d'abord de ne faire figurer qu'une seule fois le symbole d'un même élément dans une formule. Dans ces conditions, presque toutes les formules des corps organiques, et un certain nombre de celles des corps minéraux, étaient affectées d'exposants admettant un commun diviseur. Gehrardt divisa ces exposants par ce commun diviseur, ce qui ne changeait rien à l'expression de la composition des corps.

C'est pourquoi, par exemple, la potasse, formulée K^2O, H^2O, fut représentée depuis par KOH. Gerhardt introduisait ainsi, dans les notations de son temps, une simplification qui, considérée de loin, paraît assez anodine. Cependant, les conséquences qu'il en sut tirer eurent une portée considérable.

(1) Abegg. *Z. anorg. Chem.*, t. 39, p. 330, 1904.
(2) E. Saz. *Rev. Gle des Sciences* N° 15 et 16. Août 1925.
(3) Dutoit. *Bull. Soc. Chim.* 1928, t. 43, p. 785.

Les volumes moléculaires gazeux correspondant aux formules berzéliennes obéissaient à une loi de nombres entiers. Ils étaient entre eux en rapports simples, et cette loi était attribuée à Kopp. Dans le système de Gehrardt, ce rapport devenait, le plus souvent, égal à l'unité. Gehrardt et ses partisans firent le nécessaire pour qu'il en soit de même dans les autres cas, soit qu'il fût suffisant de recourir à un multiple simple du poids moléculaire, soit qu'il fallût modifier, dans la proportion nécessaire, certains poids atomiques. Ainsi fut généralisée, en lui rendant la vie, l'ancienne hypothèse, alors désuète, d'Avogadro.

Gerhardt fit, en définitive, de cette hypothèse, la base théorique de son système qui se développa rapidement sous le nom de *théorie atomique*. L'hypothèse d'Avogadro a été recoupée par tant de déterminations diverses et concordantes du nombre dit d'Avogadro (nombre de molécules réelles contenues dans une molécule-gramme) qu'on ne la considère plus aujourd'hui comme une hypothèse, mais comme une véritable loi, loi fondamentale de l'Atomisme contemporain qui domine tout l'ensemble des Sciences physiques.

On peut juger par là de l'importance de la réforme de Gehrardt. L'histoire ne la cite guère, cependant, qu'à propos de la querelle célèbre des atomistes et des équivalentistes qui, dépassant les cadres de la Science, prit un caractère métaphysique et — ce qui est plus grave — passionné. C'est ainsi que les Chimistes de ce temps furent pour ou contre les équivalents.

Cependant, l'idée d'équivalent est scientifiquement saine. Elle n'est pas liée à un système de nombres proportionnels plutôt qu'à un autre ; et le système des poids atomiques pouvait si bien s'en satisfaire qu'il devait la reprendre sous le nom de *valence*.

La théorie des types dont on fait dériver historiquement l'idée de valence se réduit à une manière d'exprimer l'idée fondamentale d'équivalence. En effet, des substitutions qui n'altèrent pas un type primitif démontrent l'*équivalence* des substituants. D'un point de vue exempt de considérations métaphysiques, la querelle aurait dû se réduire à rechercher si cette nouvelle manière d'user de la notion d'équivalence était, ou non, supérieure à l'ancienne.

Et cela est si vrai que Wurtz a défini la valence (qu'il avait d'abord appelée atomicité) comme une *capacité de substitution* et, dans des cas relativement exceptionnels, comme une *capacité d'addition*.

De l'idée positive et fondamentale de *valence-capacité* devait dériver celle de *valence-force*, c'est-à-dire de liaison, idée subjective qui ne peut être rattachée immédiatement aux faits qui ressortissent à la Chimie pure.

Si Wurtz a préféré la première idée à la seconde, c'est que celle-ci lui semblait périlleuse et que celle-là lui paraissait suffire.

En effet, la notion de force ressortit à la mécanique, et Wurtz s'était rendu compte que les principes du nouveau système chimique ne présentaient aucun rapport avec ceux de cette science. La théorie des types, en fixant les valences, créait bien une condition de possibilité d'existence pour les composés, mais elle ne pouvait donner aucun renseignement sur leur stabilité. Celle-ci relevait alors des

principes de la thermochimie. Elle relève aujourd'hui de ceux, plus généraux et incomparablement plus certains, de la thermodynamique, ce qui justifie mieux encore l'attitude de Wurtz.

Or, l'idée de valence-force engageait à des considérations sur la grandeur de ces forces, et, partant, sur la stabilité des édifices moléculaires. La théorie nouvelle ne présentait, à cet égard, aucun principe directeur. Il lui était même impossible d'en admettre, puisqu'elle restait systématiquement muette sur la nature des liaisons. Wurtz savait, en effet, que recourir à une hypothèse mécanique revient à substituer au phénomène expérimental quelque modèle admettant avec celui-ci des lois communes. Il lui semblait, non sans raison, que la seule idée de force ne pouvait suffire à cette fin. Il agit donc sagement en définissant la valence comme une capacité de substitution ou d'addition.

On remarquera que le *principe de l'enchaînement des atomes* de Kékulé ne fait intervenir que les valences des atomes de la molécule, et qu'il se désintéresse de la nature de leurs liaisons.

Ce désintéressement est bien caractéristique de la doctrine. Celle-ci ne se réclamait-elle pas de la théorie des substitutions de Dumas pour discréditer l'hypothèse berzélienne des charges? Aucune force connue ne pouvait être évoquée pour interpréter les liaisons atomiques, puisque, d'une part, les attractions que les atomes exercent entre eux n'avaient pu trouver une explication dans les forces de gravitation en dépit des efforts tentés à deux reprises dans cette voie par les savants les plus illustres, et que, d'autre part, les faits semblaient s'inscrire en faux contre l'intervention d'actions électrostatiques. Il semblait donc préférable de ne rien supposer quant à la nature des liaisons atomiques intramoléculaires. La théorie devait garder cette attitude durant trois quarts de siècle. Wurtz et son école considéraient comme absolument générale la nouvelle doctrine. La Chimie organique, qui l'a adoptée sans restriction, lui est demeurée fidèle.

La Chimie minérale, par contre, ne l'accueillit pas sans réserves. Pour les acides et les bases les plus simples, et pour les plus simples de leurs sels, elle substitua bien aux formules dualistiques de Berzélius les formules unitaires de Gehrardt, mais pour les sels doubles, — que l'on désigne volontiers aujourd'hui du nom de complexes —, elle conserva les formules dualistiques. Elle ne renonça jamais absolument à l'idée de charges qu'imposent les décompositions électrolytiques et les lois de Faraday qui les régissent.

Lorsque, vers 1880, Swante Arrhénius eut proposé sa célèbre théorie des ions, l'idée d'atomes chargés prit un lustre nouveau, et il fut admis que, tout au moins dans les électrolytes, les charges sont responsables des liaisons des ions de signes contraires accolés dans les molécules. C'était là un retour au moins partiel aux idées de Berzélius dont le bien-fondé trouvait ainsi une éclatante confirmation.

La Chimie minérale adopta comme un progrès la théorie d'Arrhénius qui éclairait d'une vive lumière les réactions de la voie aqueuse dont l'importance est capitale pour cette partie de la science chimique.

Les valences ressortissant à des charges élémentaires de l'un ou de l'autre signe auraient dû être désignées exclusivement du nom d'*électrovalences* afin de les distinguer de celles de la chimie organique qui, par hypothèse, étaient considérées comme d'une autre nature. Les désigner du nom trop général de valences devait prêter, comme il est aisé de s'en rendre compte, à de regrettables confusions. L'électrovalence d'un élément dans un composé trouve, dans le cas des électrolytes, sa mesure dans le nombre de faradays nécessaires pour libérer, par le courant, un atome-gramme de l'élément. Il n'est pas nécessaire que cette valence électrochimique s'identifie avec celle qui se déduit de la théorie des types suivant Laurent. C'est ainsi que, par application stricte de celle-ci, le platine devrait être considéré, dans le platichlorure de potassium $PtCl^6K^2$, comme octovalent, alors que son électrovalence est égale à $+4$.

Longtemps, la théorie d'Arrhénius ne prit en considération que les sels qualifiés simples, et, en conséquence, les ions considérés comme simples. Mais, sous la pression des faits, les électrochimistes ont dû recourir à la notion d'*ion complexe*. Ils ont désigné de la sorte l'ensemble d'une ou de plusieurs molécules associées à un ou plusieurs ions simples.

C'est là une manière de voir qui, dans le plan théorique, se présente comme une définition. La charge des ions complexes résulte de celle des ions qui se sont associés avec les molécules entières. Rien n'impose de supposer que l'ion complexe soit, lors de sa formation, le siège d'un remaniement des charges portées par ses atomes constituants. L'hypothèse d'après laquelle les ions liés conservent les charges qu'ils portaient à l'état libre est, au moins provisoirement, suffisante et simple.

De là, le chimiste peut déduire, immédiatement pour tout sel double, ou complexe, une formule de constitution satisfaisante. C'est ainsi que le platochlorure de potassium qui, dans le système dualistique, se formule $PtCl^2,2ClK$, se formule, dans le système auquel Werner a attaché son nom :

$$\underset{--}{[PtCl^4]}\underset{+}{(K)^2}$$

$[PtCl^4]^{--}$ et K^+ sont les ions libérables de ce complexe. L'ion $[PtCl^4]^{--}$ résulte, comme le montre la formule dualistique, de l'union de deux ions $(Cl)^-$ avec une molécule neutre $PtCl^2$.

De même, le platichlorure de potassium, $PtCl^4,2ClK$ en notation dualistique, se formule $\underset{--}{[PtCl^6]}\underset{+}{(K^2)}$ en notation de Werner.

L'idée dominante de Werner se rapporte au nombre de radicaux, ions liés ou molécules entières (ici nombre de Cl) associés dans l'ion complexe à son *atome central* (ici Pt). Ce nombre est égal à 4 dans les complexes platineux et les caractérise. Il est égal à 6, et tout aussi caractéristique, dans les complexes platiniques ; Werner l'a appelé *indice de coordination* et A. Job, plus brièvement, *coordinence*. L'intérêt des coordinences résulte de leur constance ; mais cette constance étant liée à l'électroaffinité des atomes centraux ne se manifeste que pour un petit nombre d'éléments.

Ce qu'il paraît utile d'ajouter aux idées de Werner pour fondre, en une simple et commune synthèse, le système de Werner et le système organicien, c'est le principe de conservation des charges atomiques emprunté à la manière de voir généralement admise par les électrochimistes, et d'après lequel les atomes sont chargés, dans les complexes, comme ils le sont à l'état d'ions libres.

Ce principe permet, en effet, de franchir les limites qu'imposent les contingences de l'expérimentation électrochimique. Sans se préoccuper de distinguer entre sels simples, sels doubles ou complexes, les chimistes admettent, en effet, deux séries de composés du platine : la série platineuse et la série platinique. Dans la première, ils considèrent le platine comme divalent ; dans la seconde, ils le considèrent comme tétravalent. Il s'agit évidemment là d'électrovalences. Cette manière de voir, qui n'est peut-être qu'une survivance du système berzélien, trouve sa justification dans des faits indiscutables dont le plus caractéristique est le passage d'une série à l'autre soit par oxydation, soit par réduction. La même quantité d'oxydant ou de réducteur intervient, qu'il s'agisse d'un composé simple ou d'un composé complexe. Au moyen purement chimique d'oxyder ou de réduire, on peut substituer dans bien des cas les processus électrochimiques qui nous montrent que les charges ont à intervenir dans les transformations de ce genre.

Par exemple, pour transformer un sel platineux, simple ou complexe, en composé platinique, ou inversement, l'électrolyse met en jeu deux faradays par atome de platine, et on en conclut que l'électrovalence du platine a augmenté de deux unités. On admet encore cette conclusion lorsque les composés en question appartiennent à la catégorie des non-électrolytes.

Ainsi les oxydations et les réductions des composés d'un métal quelconque sont imputables à des charges portées par l'atome de ce métal. Il importe peu que cet atome chargé soit rigidement lié dans la molécule, ou qu'il puisse fonctionner comme ion libre.

Les valences corrélatives de ces charges sont caractéristiques des électrovalences. Elles existent dans les sels simples et elles se conservent dans les complexes dont ceux-ci sont les constituants.

Les atomes libérables en tant qu'ions simples, dans $PtCl^4K^2$ — et abstraction faite des phénomènes secondaires d'hydrolyse — sont les ions K^+. Dans le chlorure de platotétrammine, $Pt(NH^3)^4Cl^2$, ce sont les ions Cl^-. Les ions Pt^{++} restent liés (ions dissimulés) aux 4 ions Cl^-, dans l'ion complexe ($PtCl^4$), résultant de l'association de 2 ions Cl à la molécule neutre $PtCl^2$; de même ils restent liés aux 4 molécules neutres NH^3 dans l'ion complexe ($Pt(NH^3)^{4++}$ résultant de l'association d'un ion Pt^{++} à 4 molécules NH^3.

Il a été fait, dans ce qui précède, abstraction des phénomènes d'hydrolyse. L'hydrolyse est, en effet, un phénomène secondaire qui désintègre les ions complexes, et peut ainsi libérer, à l'état d'ion simple, l'atome central de l'ion complexe. C'est à la faveur de ce phénomène secondaire que le métal jouant dans un ion complexe le rôle d'atome central, peut se déposer à la cathode, par électrolyse.

Mais l'argumentation précédente ne risque guère d'en souffrir.

Elle conserve toute sa valeur dans les cas (par exemple ceux de divers cyanures complexes) où le dépôt du métal jouant le rôle d'atome central *ne peut être obtenu par électrolyse*, cependant, ce même atome central peut acquérir ou perdre des charges. alors que le composé passe d'une série en *eux* à une série en *ique*, ou inversement.

Si donc des atomes peuvent acquérir ou perdre des charges tout en restant liés, on peut être certain qu'ils en portent en dépit des *liaisons rigides* qui les unissent.

La théorie électronique, se préoccupant de rendre compte et des liaisons rigides et des liaisons souples dont témoignent les molécules ionisables, a proposé, dans le premier cas, des *mises en commun* d'électrons appelées *covalences*, et dans le second, de *simples transferts* d'électrons.

Si l'atome neutre d'un métal cède un électron à l'atome neutre d'un métalloïde, le métal se charge positivement et le métalloïde négativement. Ces deux ions doivent exclusivement à leurs charges de signes contraires de s'unir pour former une molécule d'un sel éminemment ionisable.

Lorsque deux atomes neutres mettent certains électrons en commun, pour s'unir par liaison rigide (covalence) — comme on l'admet dans les corps organiques, et par extension, dans les ions complexes de la chimie minérale — on suppose, en général que les atomes restent neutres. C'est impliquer que les électrons qui assurent la liaison ne cessent pas d'*appartenir* à chacun des atomes d'où ils proviennent : or, leur étant communs, ils ne leur appartiennent plus exclusivement. La connaissance des trajectoires des électrons dans la molécule pourrait seule nous apporter les précisions qui semblent nécessaires pour fixer le sens qui doit être attribué à l'expression de *mise en commun*. La seule idée de *transfert* est bien claire. Elle n'est pas en contradiction avec celle qui consiste à admettre que deux centres positifs peuvent être attirés l'un vers l'autre par les électrons qui les séparent. Dès lors on ne voit pas pourquoi des ions perdraient nécessairement leurs charges primitives, en se liant. On le voit d'autant moins que, depuis que l'électronique a adopté la mécanique ondulatoire, la question des positions des électrons de valences ou de leurs trajectoires dans l'espace intra moléculaire est laissée systématiquement dans l'ombre. Et si les hypothèses antérieures faites à ce sujet ont dans l'état actuel de l'électronique perdu le crédit qui leur était attribué, on s'expliquerait mal que les chimistes reprissent à leur compte ces hypothèses à la fois gratuites et désuètes.

Si l'on admet que les ions liés conservent leurs charges, il reste à expliquer pourquoi ils ne se libèrent pas nécessairement dans les milieux de grand pouvoir inducteur spécifique. En chimie, bien des réactions qui thermodynamiquement devraient se produire, ne se produisent pas nécessairement. On parle à ce sujet de frottements chimiques, de contrainte chimique, de résistances passives, et ces expressions sont équivalentes.

Quelle que soit la nature de cette passivité, on doit admettre qu'il faut pour la vaincre, un appoint d'énergie. Il suffit donc d'ajouter

à une liaison d'électrovalence rebelle à l'ionisation quelqu'appoint à l'attraction due aux charges. Rien ne s'oppose à cette manière de voir, pour laquelle la mécanique quantique ne saurait manquer de ressources; et il n'y a aucun inconvénient à réserver le nom de covalence à des cas de ce genre. La covalence n'apparaît donc plus ici que comme une liaison d'électrovalence *renforcée*.

Les divergences de la théorie organicienne et de la théorie de Werner ont été justifiées par la différence des domaines auxquels ces deux théories sont respectivement appliquées.

La théorie de Werner conviendrait à des électrolytes ; la théorie organicienne à des non-électrolytes. Cette thèse ne serait rigoureusement soutenable que si la distinction de ces domaines était tranchée. Mais ce n'est pas le cas : certains composés organiques sont des électrolytes, et certains complexes minéraux ne conduisent pas le courant. Par exemple la cobaltitrinitro-triammine est une molécule neutre qui n'admet pas d'ions libérables.

Werner formule ce composé $\left[Co {(NO^2)^3 \atop (NH^3)^3}\right]$. Les ions NO^2 y sont dissimulés aussi bien que les molécules d'ammoniac. Les uns et les autres sont liés de façon rigide à l'atome central de cobalt. La formule dualistique $Co(NO^3)^2, 3NH^3$ nous apprend que la molécule résulte de l'association de deux espèces de molécules neutres et non plus de molécules neutres avec des ions primitivement libres.

La formule développée attribuée par Werner à ce composé ne laisse prévoir aucune ionisation :

$$\begin{array}{c} NO^2 \\ | \\ {NO^2 \atop NH^3} > Co < {NO^2 \atop NH^3} \\ | \\ NH^3 \end{array}$$

Toutes les liaisons y sont rigides, comme dans la formule développée d'un composé organique.

Manifestement les deux doctrines se rejoignent là. Si l'on admet comme l'exige la théorie organicienne que les tirets représentent des valences, on doit considérer le cobalt comme hexavalent dans le précédent composé.

Valence (au sens organicien du terme) et coordinence seraient alors synonymes. Et comme la coordinence implique des liaisons d'électrovalence et des liaisons de non-électrovalence dans le cas des métaux, on peut se demander si, dans le cas du carbone et des autres métalloïdes, ce qu'on appelle la valence n'implique pas des liaisons d'électrovalence et des liaisons de non-électrovalence. Il est clair que si l'on pouvait répondre par l'affirmative à cette question, une seule théorie de valence pourrait vraisemblablement convenir à la Chimie toute entière.

Considérons donc d'abord un métalloïde très électronégatif tel que le chlore.

Dans ClH, l'hydrogène et le chlore étant éminemment ionisables, on ne saurait douter qu'ils soient unis par une liaison d'électrovalence : $\underset{-}{Cl}\underset{+}{H}$.

Dans Cl^2, il n'en est pas de même. Rien ne nous autorise à considérer les deux atomes de chlore comme distincts, ce qui serait le cas s'ils portaient des charges différentes. D'autre part puisque la molécule est neutre, ils ne peuvent porter des charges de même signe.

Ces atomes ne peuvent donc être chargés. Ils sont neutres tous deux et en conséquence ils sont unis par une liaison de non-électrovalence.

Ce genre de liaisons a été, dans des cas semblables (molécule H^2) interprété à la lumière de la mécanique quantique par une attraction due aux ondes qui forment le sillage des électrons. Ces ondes doivent alors être antiparallèles (Heitler et London).

Les considérations qui précèdent sont immédiatement applicables à la plupart des métalloïdes. Les atomes sont, d'une manière générale, susceptibles de s'unir de deux manières distinctes. Leurs liaisons sont tantôt d'électrovalence, tantôt de non-électrovalence. La question est de savoir si le carbone organique ne peut admettre, comme un grand nombre de chimistes le supposent, que ce dernier genre de liaisons. D'une façon plus générale peut-on admettre que les atomes portent des charges dans les composés organiques?

Deux charges de signes contraires, séparées par une certaine distance, déterminent dans une molécule un *moment électrique* qui est le produit des charges par cette distance. Il y a, en général, dans une molécule, un grand nombre de moments électriques à considérer. Ces moments sont des *vecteurs*, et ils se composent comme tels en une résultante qui est le *moment électrique moléculaire*, dont la valeur peut être déduite des mesures de pouvoir inducteur spécifique. Comme les atomes admettent des noyaux positifs et des électrons négatifs, le moment électrique de la molécule résulte d'un très grand nombre de charges, et sa valeur dépend de la distribution de toutes ces charges dans l'espace moléculaire.

Il convient de remarquer qu'un atome neutre peut admettre un moment électrique moyen qui dépendra de la position du noyau par rapport aux trajectoires des électrons planétaires, et aussi des vitesses des électrons en chaque point de leurs trajectoires. Mais ces moments doivent être petits par rapport à ceux qui résultent de deux atomes chargés.

Si donc les atomes des molécules organiques étaient neutres, les moments électriques des plus simples d'entre ces molécules devraient être beaucoup plus petits que ceux des molécules salines. Or, il n'en est rien. Le moment du chloroforme est, par exemple, pratiquement égal à celui de l'acide chlorhydrique. Et la valeur du moment de ce dernier est telle qu'on est obligé d'admettre que ses deux atomes constituants H et Cl portent des charges.

Que conclure de là si ce n'est que, dans le chloroforme, les divers atomes C, H et Cl portent eux-mêmes des charges?

Dès lors, de nouvelles questions se posent. Quelle est la répartition de ces charges, dans la molécule? Quelles sont dans la molécule les liaisons qui sont attribuables aux électrovalences qui résultent de ces charges? Quelles sont les liaisons, s'il s'en trouve, qui ne ressortissent pas aux électrovalences?

Dans une conférence précédente (4), j'ai rappelé le comportement du chloroforme lors de son hydrolyse alcaline. Tout se passe, suivant Richter, comme si le chloroforme était un chlorhydrate de chlorure carboneux, formulable en solution dualistique CCl^2, ClH.

Cette formule explique, en effet, la formation, par hydrolyse, d'oxyde de carbone que la formule classique

$$Cl-\underset{Cl}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl$$

ne laisse pas prévoir, alors qu'elle laisse prévoir la formation de formiate. Or la formation d'oxyde de carbone, d'autant plus grande que la température de l'hydrolyse est moins élevée, a ainsi seule le caractère expérimental d'une *réaction régulière*.

Ce fait, capital d'un point de vue chimique, justifie la formule dualistique CCl^2, ClH. Le carbone doit être alors porteur de deux charges positives élémentaires ; le chlore et l'hydrogène d'une seule charge, négative dans le premier cas et positive dans le second. En affectant les symboles de ces atomes d'indices exprimant les électrovalences en grandeur et en signe, le carbone du chloroforme pourra être représenté par $(C^{II})^+$, le chlore par $(Cl^I)^-$ et l'hydrogène par $(H^I)^+$.

Comment conviendra-t-il alors de relier les deux molécules simples CCl^2 et ClH ? Quelle que soit cette liaison, on ne pourra — et c'est là une simple question de définition — la considérer comme une liaison d'électrovalence, car le carbone électrodivalent dans le chloroforme ne peut se lier par électrovalence qu'à 2 atomes de chlore. Seule une valence d'un genre différent peut assurer la liaison, et c'est précisément là ce que j'appelle une liaison de non-électrovalence.

Une telle liaison ne peut être que *d'ordre supplémentaire* par rapport aux liaisons d'électrovalence. La théorie organicienne classique impliquerait une rupture de la molécule ClH, dont les tronçons H et Cl se fixeraient, l'un et l'autre, sur l'atome central de carbone. Mais il s'agit là d'un complexe, et d'après ce que nous avons vu des complexes non électrolytes, cette scission n'est pas de règle. Donc, sans rompre la liaison ClH, nous lierons la molécule ClH au carbone en attribuant une valence supplémentaire soit à H soit à Cl. Or d'après le système de Werner, et conformément à la théorie de Kossel, c'est le chlore de ClH qui doit se lier au carbone parce que le chlore et le carbone, étant là de signes contraires, peuvent s'attirer *par influence*, alors que C et H qui sont de même signe doivent se repousser, ce qui n'est nullement favorable à une liaison.

Dans cette manière de voir, la formule de constitution du chloroforme devient :

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!C-Cl-H$$

(4) G. URBAIN, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 853.

Le carbone y figure comme électrodivalent positif et comme *tricoordonné*.

On s'explique alors que le chloroforme et l'acide chlorhydrique aient, comme je l'ai signalé pratiquement, le même moment électrique : stéréochimiquement, la tricoordinence s'interprète par un triangle équilatéral (ou à peu près équilatéral) dont les atomes, liés à l'atome central, occupent les sommets. Dans ces conditions, les moments dus aux liaisons C-Cl doivent admettre une résultante nulle. Le seul moment qui puisse subsister est celui de la liaison Cl-H, c'est-à-dire celui de l'acide chlorhydrique. D'ailleurs pour qu'il en soit ainsi, il faut encore que l'atome H soit dans le plan (ou à peu près), qui renferme le carbone et les trois chlores, ce que la théorie n'impose pas nécessairement.

Il semble que l'hydrogène d'un tel complexe devrait être ionisable. Mais ce n'est pas nécessaire car l'ionisation n'est pas seulement affaire de charges, mais encore d'électro-affinité. Or l'électro-affinité d'un atome chargé dépend, non seulement de cet atome, mais encore de ceux qui l'accompagnent dans la molécule. Il est bien connu que l'électro-aflinité des éléments est toujours plus élevée dans les complexes que dans les composés simples qui en sont les constituants.

D'autre part, plus cette électroaffinité est grande, plus le composé résiste à l'hydrolyse. Or l'ionisation est seulement le plus simple des phénomènes ressortissant à l'hydrolyse.

Enfin, nous avons dû admettre que les liaisons d'électrovalence pouvaient être renforcées (covalences); et ce renforcement peut être tel que l'ionisation ne se produise pas nécessairement dans les milieux de pouvoir inducteur spécifique élevé.

Les caractères, taut physiques, que chimiques, qui viennent d'être mis en cause dans le cas du chloroforme illustrent suffisamment l'hypothèse des charges dont les atomes sont porteurs dans les molécules organiques. Ils montrent la nécessité de distinguer, d'une part des liaisons d'électrovalence assurant la neutralisation des charges dans la molécule neutre, et d'autre part des liaisons d'autres natures que j'ai appelées en bloc liaisons de non-électrovalence pour les distinguer des premières.

La somme de toutes les liaisons aboutissant à un même atome représente la coordinence de cet atome dans le composé considéré. Le cas du chloroforme nous montre que la coordinence du carbone peut être variable; mais c'est là un cas tout à fait exceptionnel, car, conformément au principe de Kekulé, la coordinence du carbone est généralement égale à 4.

J'ai rappelé qu'en chimie minérale, les électrovalences sont considérées comme généralement responsables des phénomènes d'oxydation ou de réduction dont les molécules sont le siège.

En chimie organique l'hypothèse de la neutralité des valences devait rendre une telle manière de voir inacceptable. L'hypothèse des charges permet, au contraire, de généraliser la théorie d'après laquelle les oxydations et les réductions résultent d'une variation de l'électrovalence des atomes fonctionnant comme atomes centraux.

En chimie organique, ce sont les atomes de carbone qui fonctionnent généralement comme atomes centraux. C'est donc leur électrovalence qui doit généralement changer lors des oxydations ou des réductions dont les molécules organiques sont le siège.

Prenons, à titre d'exemple, la transformation de l'hydroquinone en quinone :

$$\mathrm{HO{-}C_6H_4{-}OH} \rightarrow \mathrm{O{=}C_6H_4{=}O} + H^2$$

Pour mettre en évidence les charges intéressées dans l'oxydation, remplaçons les tirets de liaison par les signes des charges élémentaires :

$$\mathrm{\overset{--\;+}{O\;H}\ \overset{+}{C}\,(C_4H_4)\,\overset{+}{C}\ \overset{--\;+}{O\;H}} \rightarrow \mathrm{\overset{--}{O}\ \overset{++}{C}\,(C_4H_4)\,\overset{++}{C}\ \overset{--}{O}} + H^2$$

Les hydrogènes des deux fonctions phénoliques de l'hydroquinone doivent perdre leurs charges pour former la molécule H^2 où ils sont neutres. Ces charges sont recueillies par les deux atomes de carbone de la fonction quinonique. Ce sont ces carbones qui se sont *oxydés* en augmentant leur électrovalence d'une unité, comme fait le fer dans ses composés simples et complexes, lorsqu'il passe de l'état ferreux Fe^{++} à l'état ferrique Fe^{+++}.

Il importe évidemment peu que cet accroissement de valence soit dû à l'oxygène, cet élément n'intervient dans le mécanisme que par le signe de sa charge, laquelle est négative, il peut donc être remplacé par tout autre élément négatif. Le phénomène dit d'oxydation est en effet ramené de la sorte à un accroissement du nombre de charges positives portées par l'atome jouant le rôle d'atome central. C'est ainsi que la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène, exprimée d'après l'équation suivante, doit être considérée comme accompagnée d'une oxydation :

$$\underset{\overset{-}{\underset{+}{}}H}{R.CH^2} + \underset{|\,Cl}{Cl} \rightarrow \overset{-\;+}{ClH} + \underset{\overset{+}{\underset{-}{}}Cl}{R.CH^2}$$

Les deux atomes de chlore qui dans la molécule Cl^2 sont neutres sont devenus négatifs et dans ClH et dans $R.CH^2Cl$. Les charges négatives qui sont acquises ne peuvent provenir que de l'atome de carbone intéressé dans la réaction. Celui-ci a donc perdu deux électrons, ce que l'on peut encore exprimer en disant que son électrovalence s'est accrue de deux unités.

Cette manière de considérer les oxydations et les réductions a l'avantage d'être absolument générale. Elle rend compte, à l'aide d'un seul mécanisme, de tous les phénomènes de ce genre, aussi bien dans le domaine minéral que dans le domaine organique.

Mais, pour que ce mécanisme soit acceptable dans le cas du carbone, il faut qu'il se concilie avec les principes fondamentaux de l'électronique. Or ces principes nous enseignent que les changements possibles de l'électrovalence d'un élément quelconque dépend du nombre maximum d'électrons que cet atome peut gagner ou perdre. A l'état neutre, l'atome de carbone porte 4 électrons de valence. Il peut en gagner 4 au maximum et acquérir ainsi la structure électronique du néon; il peut en perdre 4 au maximum et acquérir ainsi la structure électronique de l'hélium. Les pertes d'électrons à partir de l'atome neutre correspondent aux électrovalences positives du carbone : C_{+I}, C_{+II}, C_{+III}, C_{+IV}. Les gains correspondent à ses électrovalences négatives C_{-IV}, C_{-III}, C_{-II}, C_{-I}. Au total, et en comptant l'électrovalence 0 de l'atome neutre, cela fait 9 électrovalences *possibles*. Cette possibilité ne préjuge rien de la stabilité de ces diverses électrovalences. Les électrovalences $+$IV et $-$IV sont immédiatement attestées par des composés tels que $C_{+IV}Cl^4$ et $C_{-IV}H^4$, car dans les composés organiques de ce genre, Cl doit être considérée comme négatif, et H comme positif.

Nous avons vu que l'électrovalence $+$II doit être attribuée au carbone dans le chloroforme. Sa formule brute en rend d'ailleurs immédiatement compte, si l'on tient compte des électrovalences attribuées au chlore et à l'hydrogène.

$$\underbrace{CCl^3}_{-1} \quad \underset{+1}{H}$$

La somme algébrique des charges des atomes de la molécule doit s'annuler conformément au *principe de neutralité moléculaire*. Si x désigne la charge du carbone, on doit avoir :

$$x + 1 - 3 = 0, \text{ d'où } x = +2.$$

Le carbone du chloroforme a donc l'électrovalence $+2$. Il résulte de là que le chloroforme doit bien être considéré comme un complexe de chlorure carboneux et d'acide chlorhydrique, soit CCl^2, HCl en notation dualistique.

On établirait de même que CCl^2H^2 doit être considéré comme un complexe de carbone neutre et d'acide chlorhydrique : $C_0, 2\,ClH$; que $CClH^3$ doit être considéré comme un complexe d'hydrure carboneux et d'acide chlorhydrique $C_{-II}H^2$, ClH. Cette dernière formule était admise, il n'y a pas si longtemps encore par l'illustre Marcelliu Berthelot. Les formules dualistiques impliquent l'exis-

tence de molécules simples inconnues à l'état libre. Il est certain que les molécules simples du carbone divalent doivent être très instables. On ne connaît guère à l'état libre que l'oxyde de carbone et ses acétals. Mais du moins ils existent. Bien des molécules simples qu'on ne connaît pas à l'état libre sont admises dans nombre de complexes minéraux; et si cette manière de voir est acceptable, c'est que nombre de molécules simples et instables, par exemple $Fe(CN)^2$ et $Co(NO^2)^3$ se présentent comme parfaitement stables dans leurs complexes, tels que $Fe(CN)^2$, 4 CNK et $Co(NO^2)^3$, 3 NH^3. Admettre des molécules simples telles que CCl^2 et CH^2, ce n'est donc qu'appliquer, en la généralisant, une règle reconnue valable.

Mais toute généralisation est une hypothèse qui, pour n'être pas gratuite, doit admettre quelque recoupement.

Voilà celui qui justifie l'existence virtuelle de la molécule CH^2.

Si CH^2 est inconnu à l'état libre, on connaît du moins son dimère C^2H^4 qui est l'éthylène. Si ce dimère résulte de l'association de 2 molécules simples CH^2, chacune d'elles doit conserver son intégrité dans la molécule complexe. Il en résulte que la liaison des deux atomes de carbone doit être d'ordre supplémentaire, ou en d'autres termes une liaison de non-électrovalence. C'est bien là ce qui résulte de la valeur nulle du moment électrique moléculaire de l'éthylène. Chaque molécule simple CH^2 admet deux liaisons d'électrovalence d'où doit résulter le moment électrique que trahit en général de tels groupements. Ces moments sont des vecteurs orientés. Dans la molécule $H^2C.CH^2$ ils doivent être égaux et de signes contraires. Leur résultante doit être nulle. Et si le moment moléculaire est nul, c'est que les deux carbones sont de même signe et portent les mêmes charges. La liaison des deux carbones ne pouvant être d'électrovalence est une liaison *homopolaire* de non-électrovalence. Or de telles liaisons sont précisément celles qui dans les complexes unissent les molécules constituantes.

L'acétylène devra être considéré de même comme le dimère de la molécule simple $C_{-1}H_{+1}$.

Cette formule accuse une charge positive que nous avons, par hypothèse, attribuée à l'hydrogène et qu'il importe de justifier. Il suffit de faire barboter de l'acétylène dans une solution aqueuse de nitrate d'argent pour remplacer les atomes acétyléniques d'hydrogène par des atomes d'argent. Une telle réaction présente bien le caractère d'une réaction d'ions. Et s'il est légitime d'attribuer une charge positive à l'hydrogène acétylénique, ce n'est pas une hardiesse bien grande que d'attribuer la même charge à l'hydrogène dans les autres hydrocarbures, surtout lorsque cette hypothèse est recoupée par l'existence de moments électriques qui se manifestent très nettement lorsque les molécules n'admettent pas de centre de symétrie.

Si l'on veut bien reconnaître qu'une hypothèse recoupée présente une réelle valeur, il sera impossible de ne pas prendre en considération la théorie dont les principes viennent de vous être sommairement présentés.

Cette théorie n'est encore qu'une ébauche dont le principal intérêt

est de tenter une fusion, en une commune synthèse, des diverses théories de valence qui ont cours, plus ou moins indépendamment les unes des autres, en chimie minérale, en chimie organique et dans diverses branches de la physique moléculaire. En comparant le contenu de cette conférence avec le rapport sur les valences qui a été longuement discuté en 1923 au Conseil International de Chimie de la Fondation Solvay, vous estimerez peut-être que la présente *théorie coordinative* représente un progrès en ce qui concerne l'unité des théories de valences chimiques.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 MAI 1933.

Présidence de M. C. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

L'INSTITUT NATIONAL DES MINES DE BELGIQUE, Mlle PETITPAS, MM. COTTIN, AYCARD, PÉRONNET, LEMERCIER et CASSAL.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. Léon GION, ingénieur E. P. C. I., 155, boulevard Saint-Germain, Paris; présenté par MM. DUBRISAY et EMSCHWILLER.
M. André LARSONNEAU, docteur en pharmacie, 53, rue de Paris, Epinay-sur-Seine; présenté par MM. MATIGNON. et DELABY.
M. Albert RANSON, docteur en pharmacie, 96, rue Orfila, Paris (20e); présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.
M. Jean HARDOUIN, Ingénieur-chimiste I. C. N., 35, cours Léopold, Nancy (Meurthe-et-Moselle); présenté par MM. VAVON et LAFFITTE.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Bibliographie de J. J. Berzélius, par ARNE HOLMBERG, bibliothécaire de l'Académie royale des Sciences de Suède, première partie (ouvrages imprimés), 1 vol. in-8°, 152 pages, Stockholm et Upsal, 1933.
Matière et Energie, par Victor HENRI, Professeur à l'Université de Liége, 1 vol. in-8°, 136 pages, Hermann et Cie, 1933.
Sur l'oxydation électrochimique et la protection du fer et des duralumins dans les solutions salines aérées, par E. HERZOG (Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air, n° 19), 1 vol. in-8°, 88 p. et 6 planches hors texte, Gauthier-Villars, 1933.
Les problèmes de la biochimie moderne, par G. FLORENCE, Professeur, et J. ENSELME, Chef de travaux à la Faculté de Médecine de Lyon, 1 vol. in-8°, 312 p., G. Doin et Cie, 1932.

Mémoires résumant les travaux de la Sous-Commission des alliages légers et ultra-légers (Commission permanente d'études aéronautiques), 2 vol., 177 p. (1926-1927) et 108 p. (1928-1929).

L'Association française pour l'avancement des Sciences nous informe que son Congrès annuel, se tiendra à Chambéry, du 24 au 30 juillet. Renseignements au Secrétariat, 28, rue Serpente, Paris (6e).

L'American Chemical Society nous informe que son 86e Congrès se tiendra à Chicago du 11 au 15 septembre, durant l'Exposition internationale. Renseignements au Secrétaire Général, Ch. Parsons, Mills Building, Washington, D. C.

La « Fondation van 't Hoff » pour l'encouragement des études de Chimie pure et appliquée dispose pour 1934 d'environ 1.200 florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „ van 't Hoff-fonds ", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam. Elles devront être reçues avant le 1er novembre 1933. La Commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but, auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Assemblée générale.

Les membres présents approuvent à l'unanimité les comptes de 1932 et le budget prévisionnel pour 1933.

Les membres présents approuvent à l'unanimité le règlement intérieur, préparé par le Conseil d'Administration, et arrêtant les conditions de détail d'exécution des statuts (art. 18 de ceux-ci).

Les tendances actuelles dans l'industrie de la teinture et de l'impression.

Depuis une quinzaine d'années la teinture et l'impression ont bénéficié, surtout en ce qui concerne les *fibres cellulosiques*, des progrès immenses réalisés dans le domaine des *azoïques insolubles* et des *colorants de cuve*. M. G. Martin dresse un tableau très clair, illustré d'expériences, de ces nouvelles applications et présente de nombreux échantillons au cours de son exposé, qui a vivement intéressé l'auditoire.

L'application des azoïques insolubles est délicate en raison de la préparation des diazoïques. Les usagers peuvent se dispenser de cette opération en utilisant des produits appartenant à l'une des trois catégories suivantes :

(*a*) Les *sels solides* qui sont les diazoïques stabilisés.
(*b*) Les colorants *rapides solides* (Nitrosamines mélangées à des Naphtols AS alcalins).

(c) Les colorants *rapidogènes* (composés diazo-aminés mélangés à des Naphtols AS alcalins).

Les colorants de cuve ont été améliorés en ce qui concerne la facilité de formation des leuco-dérivés (colorants suprafixes de l'I. G.) et sélectionnés pour éviter toute attaque des fibres.

Les indigosols, qui sont des éthers-sels des leuco-dérivés des colorants de cuve, constituent la nouveauté la plus importante de cette catégorie. Grâce à leur solubilité, leur stabilité en milieu alcalin, leur oxydabilité en milieu acide, ils se prêtent aux applications les plus variées en teinture et en impression.

Les procédés de teinture et d'impression des *fibres animales* ont peu varié au cours de ces dernières années.

On peut toutefois citer l'apparition des *colorants métallifères* qui simplifient la teinture de la laine en colorants au chrome, et l'usage des *indigosols* en impression pour l'obtention de nuances solides.

Il semble donc que l'industrie de la teinture et de l'impression évolue actuellement vers la réalisation de nuances solides, obtenues par des procédés simples et rapides.

Cette conférence sera intégralement publiée dans le *Bulletin*.

Action du gaz iodhydrique sur quelques dérivés iodés des carbures d'hydrogène.

M. Guy Emschwiller expose ce qui suit :

Le gaz iodhydrique est un réactif particulièrement énergique, susceptible d'agir dans des conditions où les solutions aqueuses, même concentrées, sont inactives. C'est ainsi que le gaz iodhydrique réagit dès la température ordinaire sur un certain nombre de dérivés iodés des carbures d'hydrogène.

Le gaz iodhydrique transforme à froid le tétraiodure de carbone en iodoforme, l'iodure d'éthylène en iodure d'éthyle, le 1.1.2-triiodoéthane en iodure d'éthylidène.

L'action privilégiée du gaz iodhydrique ne se manifeste pas seulement dans ces réactions dites de substitution, mais encore dans les réactions dites d'addition. Il se fixe sur l'iodure de vinyle pour donner de l'iodure d'éthylidène.

Avec les dérivés polyiodés non saturés, il se produit à la fois des réactions d'addition et de substitution. A partir des iodures d'acétylène on peut, suivant les conditions expérimentales, préparer simplement et avec de très bons rendements le 1.1.2-triiodoéthane, ou l'iodure de vinyle, ou l'iodure d'éthylidène. A partir de l'éthylène periodé, on obtient dans d'excellentes conditions le méthyliodoforme.

De façon générale, les réactions de substitution s'observent à froid sur les composés qui perdent deux atomes d'iode sous l'action de la chaleur ou de la lumière. L'analogie entre les réactions sur l'iodure d'éthylène et sur les iodures d'acétylène conduit à penser que les réactions de substitution sont toujours précédées d'une réaction d'addition, le produit d'addition formé expulsant ensuite, plus ou moins rapidement, une molécule d'iode.

Sur la pyrolyse de l'huile de Jatropha Curcas L.

Au nom de Mlle S. Droit et au sien, Mlle M.-Th. François expose la série de recherches qui permettent d'émettre quelques hypothèses quant au mécanisme de la décomposition pyrogénée de l'huile de *Jatropha Curcas L.* à la température de 340° sous la pression de 50-70 mm. de mercure.

Les acides éthyléniques qui se trouvent à l'état libre dans l'huile se déshydratent tout d'abord ; l'eau ainsi formée, la température élevée et l'acidité naturelle du milieu, provoquent une hydrolyse plus ou moins profonde des glycérides avec production d'acroléine et libération d'acides aliphatiques, les acides saturés distillent sans altération appréciable ; les acides non saturés perdent de l'eau avec formation transitoire d'anhydrides dont une faible part est entraînée dans le distillat, mais dont la majeure partie subit une décomposition plus profonde et donne des carbures d'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. Plus vulnérables à l'endroit des doubles liaisons, les acides oléique et linoléique sont, de plus, scindés en acides et carbures de poids moléculaire moins élevé.

A la température où ils prennent naissance, ceux-ci subissent le cracking, la polymérisation et la cyclisation qui leur sont propres.

Sur la sempervirine.

M. Hasenfratz fait une communication sur la sempervirine contenue dans le Jasmin jaune (*Gelseminium sempervirens*). Cet alcaloïde est coloré, non oxygéné, inactif sur la lumière polarisée. Sa formule, justifiée par celles de ses sels ou dérivés, est $C^{19}H^{16}N^2 + H^2O$.

Le mémoire paraîtra dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU 9 JUIN 1933.

Présidence de M. C. Matignon, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société.

MM. L. Gion, A. Larsonneau, A. Ranson et J. Hardouin, présentés à la séance précédente.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. Rivière, industriel, ingénieur E. P. C. I., 63, boulevard de Picpus, Paris (12e), présenté par MM. Matignon et Delaby.

M. Pierre Chabre, docteur en pharmacie, 50, boulevard de Strasbourg, Toulon (Var), présenté par MM. Fabre et Delaby.

Dosage de l'arsenic dans les substances organiques.

M. Ernest Kahane montre que l'emploi d'un mélange contenant par litre : 700 cm^3 SO^4H^2 (*d.* 1,81), 200 cm^3 ClO^4H (*d.* 1,61) et 100 cm^3 NO^3H (*d.* 1,39), permet d'effectuer en quelques minutes la combustion complète de la matière organique. L'arsenic se retrouve en milieu sulfurique sous forme pentavalente, et peut être dosé par n'importe laquelle des méthodes habituelles. Il est commode d'employer la technique de Schulek et Villecz, consistant à opérer la réduction en arsenic trivalent par le sulfate d'hydrazine et la réoxydation volumétrique par le brome naissant.

L'introduction de chaînes latérales dans le noyau anthraquinonique.

1° *Action des aldéhydes sur les leuco-oxyanthraquinones.*

Au nom de M. F. Kœnig et au sien, M. C. Marschalk expose ce qui suit :

Le formaldéhyde réagit facilement vers 90-95° avec une solution d'α-oxyanthraquinone en présence d'hydrosulfite alcalin en donnant, à côté d'une fraction soluble dans l'eau, de la 1-oxy-2-méthylanthraquinone F. 182-183°.

La β-oxyanthraquinone réagit également dans ces conditions. Le produit de la réaction cristallise de l'acide acétique en aiguilles jaunes F. 240°. Dérivé acétylé F. 186°. Sa constitution n'est pas encore éclaircie.

La quinizarine donne essentiellement de la 2-3-diméthylquinizarine, inconnue jusqu'à présent.

Sa constitution a été établie par analyse et synthèse à partir de la 2.3-diméthylanthraquinone.

Les spectres d'absorption en solution sulfoborique et les points de fusion des deux produits sont identiques (F. 253°).

Par l'action du formaldéhyde sur le 2.2'-diquinizaryle MM. Marschalk et Ouroussoff ont obtenu dans des conditions analogues un produit de réaction qui, après réduction préalable, se laisse scinder en 2-méthyl-quinizarine suivant le procédé appliqué par R. Schmidt, Stein et Bamberger (*Ber.*, t. **63**, p. 300) au tétrahydro-2.2'-diquinizaryle.

La 2-méthyl-quinizarine elle-même est transformée en 2.3-diméthylquinizarine par l'action du formaldéhyde en milieu alcalin et en présence d'hydrosulfite.

De manière analogue la quinizarine se laisse condenser avec d'autres aldéhydes. Les aldéhydes acétique et butyrique ne permettent que l'introduction d'une seule fonction éthyle ou butyle ; il en est de même pour les aldéhydes aromatiques, le benzaldéhyde, l'*o*-chlorbenzaldéhyde, le *p*-toluylaldéhyde ou le furfurol.

Contrairement à la 2-3-diméthylquinizarine ces dérivés monoalcoylés donnent comme la 2-méthyl-quinizarine (*Lieb. Ann.*, t. **462** p. 79) des dérivés mono-toluidés par condensation avec la *p*-toluidine.

Par sulfonation ces derniers sont transformés en colorants acides bleu-violacés.

Par sulfonation de la 2-benzyl-1.4-dioxyanthraquinonc et de ses produits de substitution on obtient des colorants acides fournissant des laques d'alumine rouge bleuté très vives.

Alors qu'il est possible d'introduire par la méthode décrite un groupement méthyle dans la 2-benzylquinizarine on n'a pas réussi à condenser la 2-méthylquinizarine avec le benzaldéhyde.

La leucoquinizarine en solution alcaline et dans une atmosphère d'azote mais en absence d'un réducteur se laisse également condenser avec le formaldéhyde. La condensation a lieu aux dépens d'une réoxydation intramoléculaire, mais les produits de la condensation sont différents. On en a isolé de la 2-méthylquinizarine et un produit de constitution encore inconnue cristallisant du nitrobenzène en cristaux bruns F. 296-297°.

L'anthrarufine donne par condensation avec le formaldéhyde en milieu alcalin et en présence d'hydrosulfite de sodium une fraction soluble dans l'eau et une autre insoluble.

Le produit de la réaction soluble dans l'eau cristallise par addition de ClK.

Il donne par fusion alcaline de la 2-6-diméthyl-1.5-dioxyanthraquinone non décrite encore et du sulfite de potassium. Très probablement la substance initiale a la constitution suivante :

O OH
$\frac{O}{KO} > S.O.H^2C$ — $CH^2.OS \lessgtr \frac{O}{OK}$
OH O
(I)

Le produit de la fusion alcaline est identique à la 2.6-diméthyl-1.5-dioxyanthraquinone préparée par les auteurs à partir de la 1.5-diamino-2.6-diméthylanthraquinone (voir *Monatshefte*, t. **32**, p. 160). Aiguilles jaunes, F. 241°.

Par nitration et réduction du produit I on obtient un colorant acide bleu voisin de l'acide 4.8-diaminoanthrarufine-2.6-disulfonique. Contrairement à ce dernier il ne se laisse pas désulfoner par l'hydrosulfite (voir ce *Bull.*, t. **41**, p. 943).

Par l'action de formaldéhyde bisulfite sur l'anthrarufine suivant le brevet allemand 192484 on obtient un produit identique à I et se comportant de même à la fusion alcaline.

Par condensation de la chrysazine avec le formaldéhyde dans les conditions mentionnées plus haut on a isolé du produit de la réaction insoluble dans l'eau la 2.7-diméthyl-1.8-dioxyanthraquinone F. 216-217° inconnue jusqu'à présent.

Elle est identique au produit obtenu par les mêmes auteurs (voir communication suivante à partir de la 1.8-diamino-2.7-diméthylanthraquinone).

II. *Action du formaldéhyde sur les leuco-amino-anthraquinones.*

Au nom de M. F. Kœnig et au sien, M. C. Marschalk expose ce qui suit :

L'action du formaldéhyde sur les aminoanthraquinones a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Généralement le résultat de ces réactions consistait en une alcoylation de la fonction NH^2.

Lorsqu'on fait réagir le formaldéhyde ou de préférence le formaldéhydebisulfite sur les amino-anthraquinones en présence d'hydrosulfite alcalin, la réaction aboutit à l'introduction d'un groupement CH^3 en ortho de la fonction NH^2.

Dans certains cas les auteurs ont observé la formation d'un produit intermédiaire coloré et soluble dans l'eau qui se transforme en amine insoluble par une chauffe prolongée en milieu alcalin, de préférence en présence d'un courant d'air.

Les produits solubles dans l'eau que l'on peut obtenir selon le brevet allemand 112115 par l'action de formaldéhydebisulfite sur les aminoanthraquinones en milieu acide et en absence de réducteurs en sont différents ; ils régénèrent par hydrolyse alcaline, l'aminoanthraquinone initiale.

Les auteurs ont obtenu à partir de l'α-amino-anthraquinone la 1-amino-2-méthylanthraquinone F. 202°.

Les amino-anthraquinones halogénées et 5, 6 ou 8 sont transformées de manière analogue par introduction d'une fonction CH^3 en position 2 tandis que la 1-amino-4-chloranthraquinone est déshalogénée simultanément.

La 1.8 diamino-anthraquinone traitée par le même procédé est transformée en 1.8-diamino-2.7-diméthylanthraquinone F. 223°.

Par désamination on obtient la 2.7-diméthylanthraquinone identique à celle de Lavaux, F. 169°.

Par nitration et réduction de cette dernière on obtient une amine identique à celle préparée plus haut à partir de la 1.8-diamino-anthraquinone.

Du traitement de la 1.8-diamino-2.7-diméthylanthraquinone avec l'acide sulfurique et le nitrite de sodium résulte de la 1.8-dioxy-2.7-diméthylanthraquinone qui est identique au produit de la réaction entre chrysazine et formaldéhyde en présence d'hydrosulfite alcalin (voir première communication) F. 216-217°.

La 1.8-diamino-2.7-diméthylanthraquinone teint la soie à l'acétate de cellulose en un écarlate vif mais fugace ; son produit de nitration et de réduction, très probablement la 1.4.5.8-tétramino-2.7-diméthyl-anthraquinone, inconnue jusqu'à présent, donne sur la même fibre des teintes bleu-violet de bonne solidité.

La 1.5-diamino-anthraquinone donne, de manière analogue à son isomère 1.8, la 1.5-diamino-2.6-diméthyl-anthraquinone F. 271° qui peut être désaminé en 2.6-diméthyl-anthraquinone F. 236-237°.

La constitution a été prouvée par identification avec la diamino-2.6-diméthylanthraquinone de Seer (*Monatsh. Chem.*, t. **32**, p. 160), qui à l'état pur fond à 271° (Seer 255-256°).

Par l'action de sulfate de nitrosyle en milieu sulfurique et à

chaud la 1.5-diamino-2.6-diméthylanthraquinone est transformée en 1.5-dioxy-2.6-diméthylanthraquinone F. 241° identique au produit de la fusion alcaline du produit de réaction entre formaldéhyde-bisulfite et anthrarufine (voir première communication).

La 1.5-diamino-2.6-diméthylanthraquinone et la 1.8-diamino-2.7-diméthylanthraquinone sont transformées en dérivés chlorés par l'action du chlorure de sulfuryle. Ces derniers condensés avec la *p*-toluidine donnent de nouvelles bases pour colorants acides bleus.

Les réactions décrites ont fait l'objet de plusieurs brevets déposés au nom des Etablissements Kuhlmann.

Société chimique de France. — Section de Lille.

Séance du 31 mars 1933.

Présidence de M. Polonovski, *président.*

M. Polonovski prononce une allocution dans laquelle il retrace la carrière scientifique de M. Pélabon dont l'Université de Lille et la Société Chimique ont à déplorer la disparition.

Il rappelle les importants travaux de M. Pélabon sur la mécanique chimique, en particulier sur les dissociations de SH^2 et de SeH^2, sur les transformations allotropiques des oxydes et des sulfures mercuriques, ses recherches sur les dérivés du sélénium et ses investigations dans le domaine de la physique : notamment sur les détecteurs d'ondes par simple contact de deux métaux.

En terminant, M. Polonovski adresse en termes émus, à la famille du regretté professeur, les condoléances de la Société Chimique.

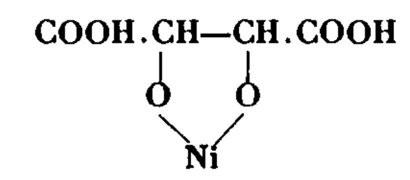
Relation entre l'odeur des corps et leur constitution chimique.

M. Delange, en une très remarquable conférence, expose l'état actuel de cette intéressante question. Après avoir passé en revue les principaux composés odorants naturels et synthétiques, il montre l'influence de la nature et de la position de certains radicaux sur l'apparition des propriétés odorantes, notamment dans la classe des muscs artificiels.

Sur l'émétique de nickel.

M. Pariselle expose ce qui suit, en son nom et en celui de M. Moussiegt :

1° L'étude polarimétrique et cryométrique des solutions *d'émétique nickelique* prouve qu'en solution étendue ce corps répond à la formule :



tandis que les solutions concentrées renferment un dimère.

2° L'étude polarimétrique des solutions obtenues en faisant agir le tartrate neutre de sodium sur le sulfate de nickel (le nombre total des molécules étant constant) confirme l'existence de l'émétique précédent, le maximum du pouvoir rotatoire correspondant à des proportions équimoléculaires des deux sels.

3° L'action de quantités croissantes de soude, sur un mélange contenant une molécule de sel de nickel pour une molécule d'acide tartrique, donne lieu à une précipitation lorsque la quantité de soude est comprise entre 2 et 4 molécules, avec une prise en gelée épaisse pour 3,5 molécules de base. En solution étendue, le précipité n'est pas instantané et il est possible de tracer la courbe donnant le pouvoir rotatoire des diverses solutions en fonction de la quantité de soude ajoutée. Cette courbe met en évidence la formation de l'*acide nickelo-tartrique* précédemment signalé et celle de ses dérivés sodés, dont l'un (celui qui correspond à 3HONa) est très peu soluble. Il y a lieu de signaler qu'un grand nombre des solutions obtenues donnent lieu à des phénomènes de *mutarotation* et que, pour celles-ci, le pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la dilution. En particulier, les solutions obtenues avec 3,5 HONa, qui correspondent au maximum de viscosité, deviennent *lévogyres* au bout d'un certain temps.

4° En faisant agir la soude en excès sur un mélange en proportions variables d'acide tartrique et de sel de nickel, on arrive à obtenir des solutions contenant 5 atomes de nickel pour une molécule d'acide. La courbe donnant le pouvoir rotatoire moléculaire apparent en fonction de la quantité de sel de nickel ajoutée confirme encore l'existence du complexe précédent et le palier qui suit le point anguleux correspondant semble prouver que l'hydroxyde de nickel en excès est dissous à la faveur du complexe.

Relation entre la structure du sulfure ferreux et ses propriétés magnétiques.

MM. A. Michel et G. Chaudron, en employant l'analyse thermomagnétique et la méthode de Debye-Scherrer, ont précisé la nature des anomalies magnétiques et dilatométriques du sulfure de fer déjà observées par Weiss et Chévenard.

Ils ont constaté : *a*) Une augmentation de la susceptibilité magnétique correspondant à la formation d'une solution solide SFe-S; sur le diagramme de rayons X, on remarque une augmentation de la maille. *b*) Cette solution solide se détruit à 320°. Par trempe, il est possible de retrouver la maille initiale du SFe et de reproduire la courbe thermomagnétique de la pyrrhotine naturelle.

Effet de catalyse dans le mécanisme de la dépolarisation cathodique.

MM. E. Herzog et G. Chaudron rappellent le mécanisme du fonctionnement des piles. La protection des métaux en milieu humide, sensiblement neutre, peut être obtenue par polarisation des piles galvaniques ou Evans formées à la surface du métal. En présence d'oxygène, la formation de certaines pellicules cathodiques rend le potentiel uniforme. Les auteurs ont étudié l'action de ces dépôts. Leur méthode consiste à mesurer les variations du potentiel d'une cathode saturée d'hydrogène sous l'action de l'oxygène.

Les oxydes hydratés de nickel, cobalt, magnésium, cadmium, zinc, manganèse ralentissent la combustion de l'hydrogène. D'autres corps, tels que la rouille, la chaux, la baryte, l'alumine ne gênent pas ce phénomène, et, au contraire, peuvent même le favoriser.

Les auteurs présentent des alliages légers résistant à la corrosion à l'eau de mer par suite de la présence de constituants fournissant des pellicules cathodiques protectrices.

L'action des étincelles électriques sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

M. H. Lefebvre et M. van Overbèke exposent ce qui suit :

Lorsqu'une étincelle condensée éclate dans un mélange gazeux, elle peut provoquer diverses réactions chimiques. M. Jolibois et deux de ses collaborateurs, MM. P. Montagne et H. Lefebvre, ont montré que l'activité chimique de l'étincelle dépend de nombreux facteurs, et ils ont étudié systématiquement l'influence d'un certain nombre d'entre eux. Poursuivant ces recherches dans les laboratoires de l'Institut de la Houille, MM. H. Lefebvre et van Overbèke ont montré que si l'on fait jaillir dans un mélange équimoléculaire d'oxyde de carbone et d'hydrogène maintenu sous une pression de quelques mm. de mercure, une série d'étincelles de décharge d'un condensateur d'environ 2 microfarads (distances des électrodes du tube laboratoire = 30 cm environ; potentiel explosif = quelques milliers de volts), il se forme à peu près exclusivement, aux dépens de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et de l'acétylène. Les réactions progressent très lentement, et s'arrêtent bien avant que l'un des deux constituants initiaux ait disparu.

Si l'on refroidit par de l'air liquide une extrémité du tube laboratoire, le gaz carbonique, l'eau et l'acétylène s'y condensent aussitôt leur formation. On constate alors que les réactions, qui entraînent toujours la disparition de 1 CO pour à peu près 1,15 H^2, deviennent beaucoup plus rapides. Si l'on utilise le mélange $CO + 4H^2$, les transformations ne s'arrêtent que lorsque tout l'oxyde de carbone a disparu.

Ces résultats sont à rapprocher du fait que l'étincelle condensée est sans action sur le CO pur; ils seront précisés et exposés d'une façon plus détaillée au cours d'une prochaine communication.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 1er AVRIL 1933.

Présidence de M. BRUSTIER, *Président.*

En ouvrant la séance, M. BRUSTIER remercie de l'honneur qu'on lui a fait en l'appelant à présider les travaux de la Section. Il se fait l'interprète de tous en renouvelant au Président d'Honneur de la Section, M. le Doyen Sabatier, leurs sentiments d'admiration et d'attachement. Il évoque le souvenir de ses maîtres disparus, MM. les Professeurs Aloy et Mailhe, et, faisant part du décès récent de M. le Professeur Fabre, adresse à la mémoire de ce dernier l'adieu le plus ému et le plus respectueux.

Une minute de silence est observée, en signe de deuil.

Étude du système de doubles liaisons conjuguées du cyclohexadiène-1.3. Constitution du bibromure F. 108-109°.

M. BEDOS, en son nom et au nom de M. RUYER, signale qu'ils ont poursuivi leurs recherches sur le cyclohexadiène-1.3 (voir *C. R.*, t. **195**, 1932, p. 802 et t. **196**, 1933, p. 625) par l'étude de la constitution de son bibromure F. 108-109°.

Ce bibromure F. 108–109°, d'après les travaux de Crossley, de Zelinsky, de Harries et de leurs collaborateurs, constitue le produit normal de la bromuration du cyclohexadiène-1.3 en solution chloroformique : on lui attribue couramment la structure d'un dibromo-1.4-cyclohexène-2.3.

Les auteurs ont pu réaliser la transformation de ce bibromure en mono-oxyde par action de l'acétate d'argent, suivie d'un traitement à la potasse de l'acéto-bromhydrine engendrée.

Le mono-oxyde ainsi obtenu s'est montré en tous points semblable au mono-oxyde du cyclohexadiène-1.3 obtenu par les méthodes signalées récemment (*loc. cit.*), en particulier par son aptitude réactionnelle remarquable et par la nature du glycol correspondant.

Le glycol brut provenant de l'hydratation de cet oxyde par l'eau pure, à 0°, est constitué, au moins en majeure partie, par un diol éthylénique fusible à 77° (dibenzoate F. 77°), identique au cyclohexène-diol ortho auquel les auteurs ont attribué la structure vraisemblable d'un cyclohexène-3.4-diol-1.2 : par hydrogénation (Pt, CH^3OH absolu) il fournit intégralement du cyclohexane-diol-1.2-*trans* F. 104°, dibenzoate F. 92°, bisphényluréthane F. 215°.

Ces résultats permettent de penser que, sauf transposition, les atomes de brome dans ce bibromure F. 108-109° sont placés en position ortho l'un par rapport à l'autre : ce corps correspondrait donc à l'une des deux structures (I) ou (II), vraisemblablement à celle d'un dibromo-1.2-cyclohexène-Δ-3.4 (formule I).

Les auteurs ont admis momentanément pour le cyclohexène-

diol ortho obtenu par eux la structure d'un cyclohexène-3.4-diol-1.2 (formule III), bien qu'une structure bicyclique (formule IV) puisse être envisagée :

(I)	(II)	(III)	(IV)
CHBr	CH	CHOH	CH
H^2C — CHBr	H^2C — CHBr	H^2C — CHOH	H^2C — CHOH
H^2C — CH	H^2C — CHBr	H^2C — CH	H^2C — CHOH
CH	CH	CH	CH

Ce glycol fixe facilement l'ozone en donnant un ozonide cristallisé : l'étude des produits de coupure de cet ozonide, actuellement en cours, permettra peut-être de fixer définitivement sa constitution.

Solubilisation des phosphates naturels.

M. CAMPARDOU indique les résultats qu'il a obtenus dans une étude sur la *solubilisation des phosphates naturels* par l'eau chargée de CO^2, *sous pression.*

Cette étude complète celle dont il a donné le compte rendu, précédemment, sur le même objet, mais à la *pression atmosphérique.*

Les tableaux et les courbes, établis dans ces expériences, montrent l'accroissement de la solubilité en fonction de la *pression*, du *volume*, *du solvant* et de la *durée de contact.*

Les solutions obtenues permettent de séparer, par évaporation, *du phosphate dicalcique*, *pur*, *cristallisé.*

Une note détaillée est remise pour le *Bulletin.*

Ozonisation des phénols.

M. Georges BRUS rappelle la technique qu'il utilise pour étudier la vitesse de fixation de l'ozone par les composés non saturés et expose les premiers résultats des recherches qu'il a entreprises avec la collaboration de M. ADDÉ sur l'*ozonisation des phénols.*

L'étude de la cinétique de l'ozonisation montre que, contrairement à l'opinion d'Harries, le phénol ordinaire fixe l'ozone beaucoup plus facilement que le benzène et que les diphénols et les triphénols absorbent O^3 presque quantitativement, leurs courbes de vitesse d'ozonisation se rapprochant de celles des éthyléniques.

Les ozonides du phénol, de la pyrocatéchine de la résorcine, de l'hydroquinone, du pyrogallol et de la phloroglucine s'obtiennent cristallisés par ozonisation du phénol correspondant en solution chloroformique à 0°. Très instables, ils se décomposent par simple évaporation du solvant, aussi est-il préférable d'ozoniser les phénols en solution dans l'acide acétique glacial, de couper les ozonides par addition d'eau et d'étudier les produits de coupure dans cette solution.

Ainsi, la coupure de l'ozonide du phénol donne du glyoxal et de l'acide glyoxylique; celle de l'ozonide de la phloroglucine donne uniquement de l'acide glyoxylique. Les phénylhydrazones de ces

deux aldéhydes se forment rapidement à froid en ajoutant quelques gouttes de phénylhydrazine à la solution hydroacétique précédente; leur mélange, essoré, est traité par HONa dilué; la phénylhydrazone de l'acide glyoxylique se dissout; elle est reprécipitée par addition d'acide oxalique dilué et, recristallisée (benzène et éther de pétrole) F. 130°. L'osazone du glyoxal, insoluble dans la soude diluée, F. 169°, après recristallisation. La coupure de ces ozonides se fait donc suivant la réaction normale que, *qualitativement*, on peut formuler :

OH → (triozonide) → CHO | CO^2H et CHO | CHO

OH, OH, OH → (triozonide) → CHO | CO^2H

L'étude *quantitative* de l'ozonisation (dosage du CO^2, des aldéhydes et des acides) est en cours. Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Absorption dans l'ultra-violet du nopinène.

M. Brustier, au nom de M. Georges Brus et au sien, communique les résultats de leurs recherches sur l'*absorption dans l'ultra-violet du nopinène*.

Les travaux de M. Darmois (1910) et ceux, récents, de M. Servant (1932) sur la dispersion rotatoire anormale de ce terpène permettent de prévoir l'existence d'une bande d'absorption vers 2800 Å.

L'examen spectrographique effectué sur du nopinène pur et sur des solutions alcooliques de ce terpène à diverses concentrations n'a pas révélé cette bande. L'absorption est unilatérale, continue et commence vers 2500 Å. Ces expériences, réalisées en utilisant, comme source lumineuse l'étincelle condensée du fer vont être reprises en employant la lampe à hydrogène.

Sur l'origine du soufre végétal

M. de Rey Pailhade expose une théorie sur le rôle des sulfates comme origine du soufre dans les végétaux. Il le rapproche du rôle du soufre dans l'organisme animal.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 6 MAI 1933.

Présidence de M. BOURION, *président.*

Synthèse asymétrique par hydrogénation au noir de platine.

Après avoir fait un historique du problème de la synthèse asy métrique, M. VAVON expose les résultats qu'il a obtenus en collaboration avec M[lle] JAKUBOWICZ.

L'acide β-méthylcinnamique, éthérifié par un alcool actif, est hydrogéné par le noir de platine, puis l'éther saponifié par la sonde; on obtient ainsi un acide β-phénylbutyrique actif.

3 couples d'alcools présentant l'isomérie *cis-trans* ont été mis en œuvre : menthol et néomenthol, carvomenthols *cis* et *trans*, β et ε-cholestanols.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau ci-dessous où figurent les pouvoirs rotatoires de l'alcool employé et de l'acide obtenu (raie jaune du mercure) :

Menthol...........................	— 46°,6	+ 12°
Néomenthol.........................	+ 20°,8	— 4°,9
Carvomenthol trans.................	+ 23°,9	— 1°,8
— cis..................	— 42°,2	— 3°,2
β cholestanol......................	+ 22°	— 3°,3
ε —	+ 25°	— 2°

M. VAVON discute la façon dont on peut envisager l'action directrice de l'alcool actif sur la synthèse. Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Recherche et dosage de traces d'or dans un minerai par voie humide.

M. TRAVERS, en son nom et eu celui de M. LU, communique ce qui suit :

L'or peut être associé, soit à des sulfures, à des tellures, ou être à l'état libre.

Les méthodes d'incartation et de coupellation sont longues et délicates, surtout en présence d'argent. Nous avons recherché un procédé par *voie humide* aussi simple que possible et assez rapide.

a) On fait subir au minerai une fusion *oxydante* ($HONa + NO^3Na$ dans un creuset en fer) : On reprend par l'eau, tout l'or libre ou combiné est retenu par l'hydroxyde de fer. On filtre sur creuset Norton et on lave.

b) On transforme l'or en *aurocyanure* : lavage sur le filtre avec une solution chaude de CNK à 5 0/0. Les hydroxydes de Ni, Cu se dissolvent également, celui de Fe^{+++} très peu (1), en donnant les cyanures complexes correspondants.

(1) Sans doute en raison de sa plus grande insolubilité dans l'eau.

c) On réduit l'aurocyanure par la poudre de zinc en excès. Le ferricyanure, le nickelocyanure, très stables, surtout le premier, ne sont pas réduits. Le cuprocyanure, complexe beaucoup moins stable, est au contraire réduit.

Le résidu renferme donc l'excès de zinc, tout l'or, tout le cuivre, et des traces seulement de nickel et de fer.

d) Ce résidu est dissous dans ClH bromé, on chasse le brome, et on ramène la solution à 3 cm³ environ, et on refroidit.

e) Enfin on ajoute 2 à 3 cm³ d'une solution fraîchement préparée de Cl^2Sn; on termine par un dosage colorimétrique (pourpre de Cassius).

La présence de traces de Fe^{+++} seulement, — réduit d'ailleurs à l'état de Fe^{++} —, l'absence de couleur du ClCu formé, permettent un dosage excellent, car il n'y a pas de teintes parasites. Seul le nickel gênerait, mais l'essai n'en renferme que des traces, ou pas du tout.

La sensibilité est de l'ordre de 3.10^{-6}. On dose avec précision des minerais à 5 g. d'or à la tonne. Un dosage demande environ 1 heure. L'argent ne géne pas : il entraîne seulement une opération supplémentaire, la filtration du chlorure.

Dosage rapide du silicium dans les fontes.

MM. Travers et Lu ont également étudié le dosage rapide du silicium dans les fontes.

Ce dosage est intéressant pour suivre l'élaboration des fontes au four électrique; il n'a que la prétention de permettre un contrôle rapide et non de donner un dosage rigoureux de la silice.

Il est basé sur la formation d'acide silicomolybdique soluble $SiO^2.12MoO^3.2H^2O$, jaune; on détruit l'acide phosphomolybdique, qui se forme en même temps, par addition tartrique (1) (2 cm³ d'une solution à 10 0/0, par milligramme de phosphore).

La fonte (0,3 g. à 0,5 g.) est attaquée par NO^3H de densité 1,2. On détruit les composés nitrés (teintés d'Eggertz) par addition de persulfate d'ammonium.

La solution diluée à 100 cm³ est versée en un mince filet dans une solution bouillante de HOK (50 g. dans 150 cm³) placée dans un bécher *en fer*; on complète à 300 cm³ dans une fiole jaugée dont on a préalablement repéré la dilatation dans les mêmes conditions de température ; on filtre, on rejette les premières portions filtrées.

A une partie aliquote, 25 ou 50 cm³ mesurés avec une pipette jaugée à 40° environ, on ajoute 4 cm³ d'une solution de MoO^4Na^2 à 20 0/0, un excès de ClH (3 à 4 cm³) et l'acide tartrique (0,2 g. pour 0,001 g. de P). Il y a proportionnalité entre la concentration en Si et la coloration de la solution, de 0 à 2,4 mg Si dans 50 cm³ de solution.

Les résultats trouvés dans le cas des fontes grises sont *trop*

(1) Malaprade, Thèse, *Ann. Chimie*, 1929, t. 2, p. 180.

faibles 5 0/0 environ : malgré l'excès d'alcali, l'hydroxyde de fer retient de la silice.

L'approximation est néanmoins suffisante pour un « repérage » de fabrication.

Dans le cas des aciers, l'approximation est encore moindre, car la prise est plus forte, et la séparation de la silice et de l'oxyde de fer encore moins bonne.

Un essai à blanc sur la potasse permet de défalquer la silice qu'elle renferme, *non négligeable*. Le court séjour du liquide alcalin dans la fiole jaugée et dans la pipette entraîne une attaque insignifiante du verre. Toutefois, pour effectuer le mélange des deux solutions acide et alcaline, il convient d'employer un vase *en fer*.

Sur un appareil permettant de mesurer l'opacité des liquides.

M. P. Donzelot décrit un appareil qu'il a été amené à construire pour l'étude de l'opacité des eaux d'alimentation. Cet appareil se compose essentiellement d'une source lumineuse S, éclairant une cellule photoélectrique. Entre la source et la cellule on interpose une colonne d'eau de hauteur variable limitée par deux glaces, l'une fixe, l'autre mobile ; la cellule est associée à un amplificateur à pont construit par l'auteur, et décrit dans une note au *Bulletin de Société de Physique*; l'observation se fait sur un microampéremètre. La diminution de densité optique amenée par une diminution d'épaisseur de la colonne d'eau en observation est compensée par l'augmentation de densité optique d'un coin photométrique.

L'auteur insiste sur les précautions minutieuses qu'il est nécessaire de prendre pour qu'une telle méthode donne les résultats qu'on est en droit d'en attendre, précautions tenant, α) à la cellule (variation d'étendue du faisceau. de son état de polarisation, protection contre radiations parasites, les réflexions sous des angles variables), β) à l'amplificateur, γ) au système affaiblisseur, δ) à la source de lumière. L'appareil réalisé permet d'apprécier l'absorption due au 1/2 mm. d'eau (précision 1/800) et sa sensibilité pourrait être très augmentée s'il était nécessaire. Il est fidèle à cette précision près. Sa robustesse en permet l'emploi par des personnes non spécialisées dans les mesures photométriques. Il s'adapte à tout dosage colorimétrique ou turbidimétrique, moyennant l'interposition de filtres pour la lumière (écran Wratten ou Schott).

Séparation du baryum d'avec le calcium.

M. Yu-Kivong Chu communique ce qui suit :

En milieu neutre, les sels de baryum et de calcium sont précipités par le métaphosphate de sodium. Si on ajoute un excès de ce dernier, les précipités repassent en solution sous forme de sels complexes.

Dans la liqueur contenant ces sels complexes, le calcium peut être précipité quantitativement par une ébullition d'au moins quatre

heures en présence d'acide oxalique concentré. Dans les mêmes conditions, le complexe de baryum n'est pas touché du tout, même si on prolonge la durée de chauffage jusqu'à douze heures.

Le précipité d'oxalate de calcium est lavé, redissous dans l'acide sulfurique, et titré par le permanganate de potassium.

On fait bouillir le filtrat pendant une demi-heure en présence d'acide chlorhydrique. Tout l'acide métaphosphorique est transformé en acide orthophosphorique et tout le complexe est détruit. On précipite ensuite le baryum sous forme de sulfate.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants tant pour les séparations de doses à peu près équivalentes des deux éléments que pour le dosage d'une importante quantité d'un élément en présence de très peu de l'autre. Cette méthode devrait être surtout recommandée dans le cas de l'analyse de *beaucoup de calcium à côté de très peu de baryum* où les méthodes courantes présentent tant de difficultés.

Remarque. — Dans cette séparation, l'emploi de l'acide oxalique est préférable à tous ses sels. Pour bien réussir la séparation, il faut avoir le soin de vérifier que la liqueur initiale ne contient aucun acide minéral libre, sinon on risquerait de détruire les complexes métaphosphoriques, bases fondamentales de la méthode.

LE RHÉNIUM

Exposé d'une question d'actualité

fait devant la Société Chimique de France, le 28 avril 1933.

Par M. PRETTRE

Mendéléeff affirmait en 1869 l'existence de deux éléments chimiques homologues du manganèse qu,il appelait *ékamanganèse* et *dvimanganèse* et auxquels étaient plus tard attribués les numéros atomiques 43 et 75. Après bien des tentatives infructueuses faites par de nombreux chercheurs, Noddack et M[lle] I. Tacke (1) en annonçaient la découverte en 1925 et proposaient de les appeler *masurium* et *rhénium*.

Ces auteurs, prévoyant les propriétés chimiques de ces éléments et de leurs composés, par analogie tant avec le manganèse qu'avec les éléments voisins (molybdène, tungstène et métaux de la famille du platine), avaient soumis à un grand nombre de traitements divers minerais tels que le *wolfram*, la *tantalite* et la *colombite* jusqu'à obtenir une concentration des éléments 43 et 75 suffisant à les identifier au moyen des raies K et L de leurs spectres de rayons X [Berg et M[lle] I. Tacke (2)].

Au moment de la publication des premiers travaux, Noddack affirmait que le minerai enrichi contenait environ 0,5 0/0 de masurium et 5 0/0 de rhénium. De nombreuses critiques étaient faites immédiatement au sujet de ces identifications, mais elles devaient rapidement s'avérer fausses, tout au moins en ce qui concerne le rhénium, car peu de progrès semblent avoir été accompli par la suite dans la voie de l'isolement du masurium.

Au contraire, l'obtention du rhénium pur et l'étude de ses propriétés physiques et chimiques ainsi que de celles de ses combinaisons, progressa rapidement grâce tout d'abord aux efforts de I. et W. Noddack, malgré la grande difficulté que présentait jusqu'en 1929, le traitement de minerais excessivement pauvres en rhénium (0,001 0/0 au plus). En 1927 (3), 2 mg. de rhénium étaient isolés; en 1928 (4) on en possédait 125 mg. et environ 1 g. en 1929 (5).

Minerais. — Jusqu'en 1929, I. et W. Noddack ont extrait le rhénium principalement à partir de *molybdénite* (S^2Mo). Mais à cette date, Feit (6) signalait l'existence d'un résidu industriel, dont il n'a précisé l'origine que tout récemment et dont la teneur en rhénium en permettait l'extraction industrielle. Dès cette époque, il annonçait une production annuelle de 120 kg. de rhénium. Le résidu traité provient de l'extraction du molybdène contenu dans les *schistes cuprifères du Mansfeld* ; il contient en particulier du gallium et du

rhénium, ce dernier y étant à la concentration de 5.10^{-5}. Les schistes eux-mêmes contiennent environ 2.10^{-7} de ces deux éléments.

Extraction du rhénium. — La méthode actuelle employée aux usines de la Vereinigte Chemisch Fabrik, à Léopoishail n'est pas connue. Les modifications apportées aux méthodes adoptées originellement font l'objet de brevets très peu explicites (7) et certains procédés sont même tenus rigoureusement secrets.

Les seuls renseignements précis, que l'on possède, sont ceux donnés par I. et W. Noddack (5) sur la préparation du premier gramme de rhénium ; les publications de Feit (6) sont beaucoup plus vagues.

Il est toutefois à peu près certain que le problème principal consiste à séparer peu à peu le rhénium du molybdène, que les minerais (ou les matières premières) contiennent en beaucoup plus grande quantité : *55 à 60 0/0 de Mo pour 0,005 à 0.0002 0/0 de Re.*

Il faut pour cela précipiter progressivement le molybdène sans entraîner de rhénium ; cette précipitation se fait, soit à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, soit à l'état de trioxyde MoO^3.

I et W. Noddack (4 et 5) ont utilisé la première de ces méthodes. Pour obtenir un gramme de rhénium, ils ont attaqué 660 kg. de molybdénite, titrant de 2 à 4.10^{-6} Re, par 4000 kg. d'acide nitrique de densité 1,4. Le liquide obtenu est additionné d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline et filtré. Le filtrat contient tout le rhénium et le molybdène ainsi que de nombreuses impuretés (V, Cu, Ni, Co, Pt, Ir, As, Pb), mais ce traitement enlève la silice, presque tout le fer et l'aluminium.

On ajoute à la solution ammoniacale obtenue une quantité insuffisante de phosphate monosodique et de l'acide nitrique. Le phosphomolybdate d'ammonium précipite en milieu faiblement acide, entraînant un peu de rhénium, que l'on récupère par dissolution du précipité dans l'ammoniaque et une nouvelle précipitation par l'acide nitrique à chaud. Les deux filtrats contiennent tout le rhénium. On en neutralise alors l'acidité par l'ammoniaque, et on y verse du sulfure d'ammonium et de l'acide sulfurique. Le rhénium et le molybdène précipitent à l'état de sulfures, que l'on filtre.

Ce précipité est traité comme le minerai originel jusqu'à obtention d'un nouveau précipité de sulfures beaucoup moins riche en molybdène. Ces opérations sont répétées cinq fois de suite. Voici teneurs en rhénium de ces cinq précipités :

Précipité	1	2	3	4	5
Poids de ce précipité (en grammes)	80.000	11.000	1.700	380	140
Poids des métaux (Mo, Re) qu'il contient	18.000	2.900	180	145	80
Teneur en Re	Indécelable à l'analyse spectrale	0,03 0/0	0,2 0/0	0,7 0/0	1,3 0/0

Le 5ᵉ précipité contient divers cations dans les proportions suivantes :

Métal	Mo	V	Cu	Pt	Ni	Co	As	Pb	Re	Ir	Fe
Poids 0/0	48	16	15	8	4	3	2	2	1,3	0,5	0,5

Ce précipité de sulfures est réduit dans l'hydrogène à 1000°. Le résidu est dissous dans un mélange de soude et de nitrate de sodium en fusion ; on reprend par l'eau et filtre. Le filtrat contient tout le rhénium ; traité par l'hydrogène sulfuré, il donne un 6e précipité, qui titre :

Métal	Mo	V	As	Re	Pt	Pb	Ir
Teneur 0/0	68,5	23	3,0	1,9	1,5	1,5	0,8

La séparation du rhénium se fait alors en utilisant la volatilité très grande des oxydes supérieurs de ce métal : Re^2O^8 (blanc) et Re^2O^7 (jaune). Pour ce faire, les sulfures sont grillés dans un courant d'oxygène. La partie la plus volatile contient alors :

93,5 0/0 Re — 5 0/0 Mo — 1,2 0/0 As — 0,2 0/0 Pb — 0,05 0/0 Ni

Les oxydes sont alors dissous dans l'eau, les métaux précipités à l'état de sulfures et réduits à nouveau par l'hydrogène à 1000°. On fait une nouvelle fusion dans le mélange soude-nitrate, on traite par l'acide sulfhydrique, oxyde encore les sulfures, etc. Plusieurs traitements suffisent à isoler un mélange d'oxydes de rhénium très purs, à partir desquels on obtient un métal titrant 0,002 0/0 de molybdène et moins de 0,001 0/0 d'arsenic.

Lors du grillage des sulfures, on récupère évidemment le rhénium contenu dans les fractions moins volatiles.

Le procédé secret utilisé à l'usine de Léopoldshall semble reposer sur la différence de solubilité existant entre les sels dérivant des anhydrides molybdique et perrhénique. D'après Feit (6) le traitement *secret* du résidu industriel contenant 0,005 0/0 de rhénium conduit rapidement à un sel de rhénium pur. Celui-ci doit être alors en solution à l'état d'ion ReO^4. La description de divers procédés de réduction des perrhénates (ReO^4M) et d'oxydation du rhénium métallique à l'état d'acide perrhénique permet de supposer que ces opérations font partie de la préparation industrielle du perrhénate de potassium, que fournit la Vereinigte Chemische Fabrik. Ce sel peu soluble est probablement isolé par précipitation, puis recristallisé plusieurs fois.

Le rhénium métallique est obtenu sous une forme très divisée, par réduction dans l'hydrogène au rouge vif, des sulfures, des oxydes ou des perrhénates.

Agte (8) et ses collaborateurs ont préparé un métal compact en décomposant les vapeurs de chlorures de rhénium au contact d'un fil très fin de tungstène chauffé à 1800°. Le rhénium se dépose alors sur le tungstène et on obtient ainsi un fil de rhénium possédant une âme de tungstène.

Propriétés physiques. — Le rhénium est un métal blanc, très dense, doué d'un vif éclat.

Son *poids atomique* a été mesuré tout d'abord par W. Noddack (4), qui dosait le métal dans les oxydes supérieurs, le sulfure S^2Re et le chlorure Cl^6Re et qui a trouvé :

$$Re = 188,71 \pm 0,25$$

Hönigschmid et Sachtleben (9) ont dosé l'argent dans le perrhénate d'argent, recristallisé au préalable en présence de nitrate d'argent. puis fondu ; ils ont obtenu :

$$\frac{ReO^4Ag}{BrAg} = 1,90735 \quad \text{d'où :} \quad Re = 186,31 \pm 0,02$$

Aston (10) a montré l'existence de *deux isotopes* de masse *185* et *187* dans le rapport : 1/1,62, d'où un poids atomique de 186,22 ± 0,07, en accord avec les résultats de Hönigschmid.

Le rhénium métallique a une *structure hexagonale* type compact [Goldschmidt (11)]. Le diagramme de rayons X par la méthode de Debye et Scherrer a été obtenu à l'aide d'un échantillon très pur par Agte et ses collaborateurs (8). Le métal était préparé par décomposition des chlorures au contact d'un fil métallique porté à 1500–1800° C, sur lequel il se déposait. Les dimensions de la maille sont :

$$a = 2,765 \text{ Å} \qquad c = 4,470 \text{ Å} \qquad c/a = 1,616$$

ce qui donnerait pour densité $d = 20,53$, en admettant Re = 186,31. alors que Agte et Alterthum (8) ont trouvé $d = 20,9$ par mesure directe (rayon de l'atome = 1,382 Å).

Le rhénium *fond* à 3440° K ± 60° [Agte (8)] dans une atmosphère d'argon (W entre 3600 et 3700°K).

Sa *chaleur spécifique* est de 0,0346 [Noddack (4)], son *coefficient de dilatation thermique* [Agte (8)] de $12,45.10^{-6} \pm 8$ 0/0 suivant c et de $4,67.10^{-6} \pm 8$ 0/0 dans une direction perpendiculaire.

La *résistance mécanique à la traction* d'un fil écroui de rhénium de 0,25 mm. de diamètre ayant une âme de 0,030 mm. en tungstène est de 50,6 kg/mm², l'allongement étant de 24 0/0 au moment de la rupture.

La *résistance électrique*, fixée tout d'abord par Noddack (4) à $0,061.10^{-4}$ Ω cm. à la température ordinaire, est, d'après Agte (8) :

$0,0494.10^{-4}$ Ω cm.	à 83° K
0,198	à 273° K
1,30	à 2690° K

pour un fil presque monocristallin forgé. Le coefficient de température $\alpha = \dfrac{\frac{R_T}{R_{293}} - 1}{T - 293}$ est de $3,11.10^{-3}$ entre 0 et 100°C et $1,98.10^{-3}$ entre 0° et 2712°C.

Le rhénium métallique est *paramagnétique*. Sa susceptibilité spécifique serait à 18° :

$$\chi = +0{,}046{,}10^{-6} \pm 0{,}02$$

d'après Albrecht et Wedekind (12). Mais Perakis et Capatos (13) ont trouvé qu'elle était nettement plus élevée :

$$\chi = +0{,}369.10^{-6} \pm 0{,}006$$

aussi bien à — 79° qu'à 20° C. (Tu + 0,33.10⁻⁶, Os + 0,04.10⁻⁶).

Quelle que soit l'impureté qui pourrait souiller le métal utilisé par ces auteurs (le manganèse a un paramagnétisme constant assez fort : $\pm 9{,}9.10^{-6}$), il est donc établi que le rhénium a un *paramagnétisme constant.*

L'étude la plus complète du *spectre* d'arc et d'étincelles du rhénium a été faite par Meggers (14) entre 2,100 et 8.800 Å. Cet expérimentateur a identifié plus de 3000 raies. Les plus intenses, déjà observées par I. et W. Noddack (15) et par Agte (8) sont :

3451,88 3460,47 et 3464,72 formant triplet
4889,15 (la plus intense) 5270,96 5275,54

Le même auteur donne pour potentiel d'ionisation 7,85 volts environ.

Des mesures approximatives de raies K et L du spectre de rayons X du rhénium avaient été faites par Berg et Mlle I. Tacke (2), pour identifier cet élément. Elles ont été reprises, complétées et étendues aux raies M par Beuthe (16), Wennerlöf (17) (raies L) et par Lindberg (18) (raies M). Ces deux derniers ont trouvé :

Raie	Longueur d'onde en unités de rayons X	
Re L α_1	1429,88	Wennerlöf
β_1	1236,04	
β_3	1204,08	
Re M α_1	6715	Lindberg
β	6491	
γ	5875	

Propriétés chimiques. — Le rhénium se combine directement au chlore pour donner, d'après Noddack (5), un heptachlorure en dessous de 500° et un hexachlorure au-dessus de cette température, ou simplement un tétrachlorure à toute température (inférieure à 800°) d'après Briscoe, Robinson et Stoddart (19). Il se combine au fluor dès 125° donnant l'hexafluorure et peut-être l'heptafluorure [Ruff et Kwanik (20)]. Au-dessus de 1000°, ces halogénures se décomposent.

Le rhénium en poudre en présence d'oxygène sec donne naissance au peroxyde Re^2O^8 vers 150°, à l'anhydride perrhénique Re^2O^7 entre 200 et 300° [Noddack (4)]. Un fil de rhénium ne s'attaque par contre que très lentement quand on le porte à 1000° dans l'oxygène [Agte (8)]. Il résiste aussi très bien à l'action de l'azote ou du gaz carbonique humide jusqu'à 1900° C.

Le mélange fondu de soude et de nitrate de sodium dissout le métal et donne le perrhénate de sodium.

L'existence d'un amalgame de rhénium, mis en doute par Agte (8), est au contraire affirmée par Hölemann (21), qui l'aurait obtenu sur cathode de mercure en électrolysant du perrhénate de potassium, quelle que soit l'acidité ou l'alcalinité du milieu.

L'étude du système binaire W-Re a été faite par Hardy (22) et par Becker et Moers (23). Il existe une combinaison W^2Re^3 fondant à 3280°K, qui donne avec les deux métaux, deux eutectiques dont les concentrations moléculaires en rhénium sont 50 et 67 0/0. Ces eutectiques cristallisent respectivement à 3165 et 3095° K.

Les hydracides n'attaquent sensiblement pas le rhénium [Agte (8)]; l'acide sulfurique concentré le dissout lentement à chaud, l'acide nitrique étendu et tiède en provoque la dissolution rapide.

La formation de nitrure et de carbure de rhénium ne semble pas établie, non plus que celle d'un rhénium-carbonyle.

Dosage du rhénium. — Noddack et Agte préconisent le dosage par réduction des sulfures, chlorures et oxydes à l'état métallique.

Agte et Feit ont suggéré d'utiliser la faible solubilité du perrhénate de potassium (12,1 g. au litre à la température ordinaire). Geilman et ses collaborateurs (24) ont étudié de nombreux sels de l'acide perrhénique et constaté la très faible solubilité des sels de thallium (1,6 g./litre à 20°), d'argent, de mercure monovalent, du sel de nitron ($ReO^4HN^4C^{20}H^{16}$) (0,17 g./litre à 0°), etc. Le dosage volumétrique des perrhénates (25), peut, d'après Geilman, se faire en dosant l'iode déplacé d'un iodure en milieu acide (ClH).

COMBINAISONS DU RHÉNIUM

Le rhénium faisant partie du septième groupe de la classification périodique, doit, comme le manganèse, présenter sept valences. Seuls sont bien connus les dérivés correspondant aux valences 7,6 et 4. Il existe en outre un oxyde $(ReO^4)^n$, mais ce composé possède assez nettement les caractères d'un peroxyde pour qu'il soit possible de lui attribuer une formule développée correspondant à la valence 7 du métal. A celle-ci correspondent des dérivés très stables, en particulier les sels de l'acide perrhénique. Les composés, dans lesquels le rhénium est hexavalent, sont plus fragiles, surtout les composés oxydés. Les rhénates (ReO^4M^2) se transforment rapidement par oxydation et réduction simultanée en perrhénates et en dérivés du rhénium tétravalent. Ces derniers ont par contre une grande stabilité, surtout lorsque le rhénium fait partie d'un anion complexe. La réduction des perrhénates conduit presque toujours, soit à ce terme intermédiaire, soit au rhénium métallique.

Les dérivés dans lesquels le rhénium est pentavalent, trivalent ou bivalent sont sujet à caution et leur existence est très discutée.

Par ses combinaisons halogénées et sulfurées, le rhénium semble se rapprocher plus de la famille du platine et en particulier de l'osmium que du tungstène, du molybdène et du manganèse. Par contre ses combinaisons oxygénées présentent des analogies marquées avec celles de ces derniers.

Combinaisons halogénées. — Ruff et Kwanik (20) ont récemment obtenu à l'état gazeux l'*hexafluorure* F^6Re par action du fluor pur sur du rhénium en poudre maintenu à 125°. Ce fluorure condensé est un solide presque incolore à la température de l'air liquide, jaune clair entre 0 et 20° qui se sublime lentement à la température ordinaire en émettant des vapeurs incolores et qui fond à 25°,6 en donnant un liquide brun jaunâtre. Le condensat solide jaune obtenu dans cette préparation contient des parties blanches qui seraient peut-être l'*heptafluorure*.

Les mesures de densité de vapeur ont donné pour la masse moléculaire 296 à 303 (calculé 300,3), ce qui correspond bien à la formule F^6Re.

Ce composé est très facilement hydrolysable, donnant l'acide rhénique ReO^4H^2 qui se décompose immédiatement en acide perrhénique et en bioxyde hydraté $ReO^2,2H^2O$. Il attaque la silice et il se forme alors du fluorure de silicium et un oxyfluorure $ReOF^4$.

I. et W. Noddack (15) ont fait passé un courant de chlore sec sur du rhénium en poudre et ils ont obtenu, par condensation des vapeurs, des cristaux verts de formule Cl^7Re, quand la température de la chambre ne dépassait pas 500°, et un produit brun, identifié comme étant l'*hexachlorure* Cl^6Re, aux températures comprises entre 500 et 900°.

Les mêmes auteurs obtiennent encore Cl^6Re par chauffage des vapeurs de l'heptachlorure vers 600-700°.

Agte (8) est arrivé aux mêmes résultats. Il a décomposé complètement ces chlorures en chlore et métal au contact d'un fil chauffé vers 1500-1800°.

Noddack et Agte ont admis, sans en apporter la preuve, l'existence à l'état gazeux d'un *octochlorure* incolore Cl^8Re, qui ne se formerait qu'à température assez faible. Noddack a formulé aussi l'hypothèse de la formation d'un *bichlorure* Cl^2Re à haute température.

Par contre, Briscoe, Robinson et Stoddart (18) obtiennent presque uniquement le *tétrachlorure* Cl^4Re (noir) par la même méthode en portant la poudre de rhénium à 250° et ils n'admettent pas l'existence de l'heptachlorure. De petites quantités d'un produit brun qui se forme au cours de leur préparation, confirmeraient l'existence de l'hexachiorure.

Cl^7Re et Cl^6Re sont tous deux totalement dissociés par la chaleur au-dessus de 1000° ; ils sont très facilement hydrolysables en donnant, le premier, de l'acide perrhénique, le second de l'acide rhénique qui se décompose immédiatement en acide perrhénique et en bioxyde de rhénium hydraté.

Cl^4Re est beaucoup plus stable. On peut l'obtenir en solution (vert brun) par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le bioxyde ReO^2, qui ne précipite à nouveau que par addition d'ammoniaque.

Ce chlorure donne des *chlorosels* très stables $ReCl^6M^2$. Enk (26) les a préparés par action de l'iodure de potassium sur les perrhénates correspondants en milieu fortement chlorhydrique :

$$ReO^4K + 3IK + 8ClH \longrightarrow ReCl^6K^2 + 2ClK + 3I + 4H^2O$$

Briscoe, Robinson et Stoddart (19) obtiennent le rhénochlorure de potassium par chauffage dans un courant de chlore d'un mélange de rhénium en poudre et de chlorure de potassium.

Ces sels sont assez solubles dans l'eau, généralement colorés (K : vert jaunâtre ; Ag : jaune orangé....) et assez stables ($ReCl^6K^2$ n'est pas dissocié par la chaleur à 300°). Leurs solutions sont douées d'un fort pouvoir réducteur et s'oxydent au contact de l'air. Un réducteur très puissant ferait passer le rhénium à l'état trivalent [Manchot, Schmidt et Dusing (27)], Krauss et Steinfeld (28).

Si on n'a pas encore isolé de bromures ou d'iodures de rhénium, on connaît des bromosels et des iodosels correspondant au tétrabromure et au tétraiodure. Krauss et Steinfeld (29) ont obtenu ces sels complexes en réduisant les perrhénates par l'iodure de potassium en présence d'acides bromhydrique ou iodhydrique. Ces corps sont très facilement dissociés par la chaleur.

Combinaisons oxygénées. — L'existence de quatre oxydes est incontestable à l'heure actuelle; ce sont :

Le peroxyde Re^2O^8 blanc,
L'anhydride perrhénique Re^2O^7 jaune,
L'anhydride rhénique ReO^3 rouge,
Le bioxyde ReO^2 noir.

Briscoe, Robinson et Rudge (29) croient en outre à l'existence de l'oxyde Re^2O^5 rouge pourpre. Hölemann (21) et Noddack (4, 5, 15) ont préparé des oxydes inférieurs noirs, bleus ou violets de composition incertaine, qui contiennent un peu moins ou un peu plus d'oxygène que ReO^2. Noddack a supposé que l'oxyde bleu, par analogie avec les oxydes bleus de molybdène, serait un rhénate de rhénium ReO^4Re. Ce serait le seul cas actuellement connu d'un sel de rhénium bivalent.

Peroxyde de rhénium. — I. et W. Noddack (30) ont obtenu le peroxyde Re^2O^8, sous forme d'une fumée blanche aisément condensable, en chauffant vers 150° du rhénium en poudre dans un courant d'oxygène. Ils ont proposé la formule développée (I) :

(I) $O^3Re\text{-}O\text{-}O\text{-}ReO^3$

qui respecte l'heptavalence du rhénium.

Ogawa (31) a mesuré les tensions de vapeur de cet oxyde (6,6 mm. à 100° ; 46,6 mm. à 220°), ainsi que les tensions de dissociation en oxygène et anhydride perrhénique.

Le peroxyde est une poudre blanche très hygroscopique, facilement soluble dans l'eau. La solution est acide, instable et se décompose rapidement en acide perrhénique et oxygène. Elle présente, en outre, les caractères d'un peroxyde : réduction du permanganate et de l'eau oxygénée.

L'hydrogène à chaud le réduit facilement à l'état de rhénium

métallique. Avec l'anhydride sulfureux, la réduction commence dès la température ordinaire.

Anhydride perrhénique. — Lorsqu'on oxyde le rhénium en poudre à une température comprise entre 150 et 250°, il distille un liquide jaune qui cristallise en lamelles hexagonales à la température ordinaire, et dont la composition correspond à la formule Re^2O^7.

Ogawa (31) donne pour point de fusion de cet oxyde : 298°, Biltz, Lehrer et Meisel : 301°,5 (en tube scellé) (32), alors que I. et W. Noddack (30) avaient observé la fusion vers 220°. Ogawa et Noddack donnent tous deux pour température d'ébullition sous la pression normale : 363°.

L'anhydride perrhénique est moins volatil que ne l'avait cru Noddack; sa tension de vapeur n'est que de 3,0 mm. à 300°. Sa densité de vapeur à 520° est 17,32, ce qui correspond à une masse moléculaire de 502 (calculé pour Re^2O^7 : 484.6).

Par chauffage dans le vide à 300°, cet oxyde se décompose lentement en donuant un oxyde inférieur bleu, mais il ne se dissocie sensiblement pas à 363° sous la pression normale.

L'hydrogène le réduit à 300° à l'état de ReO^2, et au-dessus de 800°, à l'état de rhénium métallique (dosage).

Ogawa affirme qu'il n'est pas possible, comme l'avait cru Noddack, d'obtenir Re^2O^8 par un chauffage modéré de Re^2O^7 dans l'oxygène.

L'anhydride perrhénique est très hygroscopique, très soluble dans l'eau, la solution ayant un caractère fortement acide.

Roth et Becker (33) donnent pour chaleur de formation (combustion de Re): 297,5 ± 2K Cal., et pour chaleur de dissolution de cet oxyde : 132K Cal.

Acide perrhénique. — Cet acide s'obtient facilement par action de l'acide nitrique étendu tiède sur le métal, ou bien par dissolution de l'anhydride préparé par voie sèche. La solution est presque incolore. Sa conductibilité (I. et W. Noddack) (30) est un peu plus faible que celle des acides permanganique et perchlorique :

Mol./litre	γ	Mol./litre	γ
0,01890	366	0,00118	385
0,00173	379	0,00059	385

La mobilité de l'ion ReO^{4-} dans les solutions d'acide est donc de 60, un peu inférieure à celles des ions MnO^{4-} (69) et ClO^{4-} (65) à la température ordinaire. Dans les solutions de perrhénate de potassium le même ion a une mobilité de 45 environ à 18°.

L'acide perrhénique dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène, il réagit violemment avec les alcalis, dissout les hydroxydes de fer trivalent, d'aluminium et de zinc.

Il n'a, par contre, aucune action sur le permanganate ni sur l'eau oxygénée, l'anhydride perrhénique ne peut donc pas être considéré comme un peroxyde. Son pouvoir oxydant est faible. L'acide précipite un peu de soufre d'une solution d'acide sulfhydrique.

La chaleur de neutralisation de l'acide par la potasse est de 135,0 ± 0,1 K Cal. en solution diluée (inf. à $n/10$) [Roth et Becker (33)].

Perrhénates. — Ce sont des sels bien cristallisés, généralement à l'état anhydre. Certains sont peu solubles, même parmi les alcalins et alcalino-terreux. Les sels d'argent et le thallium sont presque insolubles et se prêtent au dosage pondéral. Le sel de néodyme est par contre excessivement soluble.

Briscoe, Robinson et Rudge (34) ont obtenu les sels anhydres et hydratés de cuivre, de nickel et de cobalt, et les ammines correspondantes.

Les perrhénates en solution ne sont pas modifiés par l'addition d'un alcali, même très concentré. Il faut fondre le mélange de perrhénate alcalin avec la base correspondante pour obtenir le rhénate ReO^4M^2, corps peu stable.

L'hydrogène au rouge réduit les perrhénates alcalins, libérant le rhénium.

Les propriétés physico-chimiques du perrhénate de potassium ont été très étudiées. La faible solubilité de ce sel a fait proposer son emploi pour le dosage du rhénium et celui du potassium.

Anhydride rhénique. — Cet oxyde, signalé par I. et W. Noddack (30) qui n'en avait obtenu que les sels, a été préparé par Biltz, Lehrer et Meisel (32), qui fondaient un mélange de rhénium et d'anhydride perrhénique et prolongeaient le chauffage à la température de 250° en ajoutant de temps à autre un peu d'anhydride perrhénique. Ils ont obtenu ainsi, une poudre rouge vif, cristallisée en cubes dont Meisel (35) a mesuré l'arête : 3,73 Å, d'où une densité de 7,43 (mesure directe 6,9).

Roth et Becker (33) ont obtenu, dans la combustion calorimétrique du rhénium un mélange de Re^2O^7 et de ReO^3, dont le dosage a permis de calculer la chaleur de formation de ce dernier : 82,5 K Cal. ± 10 0/0.

Cet anhydride s'oxyde facilement (acide nitrique dilué) et ne présente pas de caractère oxydant net. Il est soluble dans l'eau et les bases alcalines, mais il se décompose alors rapidement.

Rhénates. — L'acide rhénique n'a jamais pu être préparé, même en solution diluée. On sait seulement obtenir des solutions de rhénates alcalins, soit par oxydation du rhénium (ou de ReO^2) au moyen de l'acide nitrique et neutralisation immédiate par une base de la solution rouge obtenue, soit par fusion d'un perrhénate avec un alcali.

Les solutions jaunes de rhénates ainsi préparées se décomposent lentement, même en présence d'un excès de base, qui les stabilise quelque peu. Elles se décolorent, il précipite du bioxyde noir et il reste une solution de perrhénate :

$$3ReO^4M^2 + 4H^2O \rightarrow 2ReO^4M + ReO^2, 2H^2O + 4MOH$$

Seuls ont été isolés à l'état pur, par précipitation, les rhénates d'argent et de baryum, peu solubles.

Oxyde Re^2O^5. — Briscoe, Robinson et Rudge (29) ont obtenu cet oxyde par la même méthode qui a servi à Biltz à préparer le trioxyde. C'est une poudre rouge comme ReO^3, mais insoluble dans l'eau, les bases alcalines et les hydracides. Cet oxyde est stable à l'air jusqu'à 300°.

Bioxyde de rhénium. — I. et W. Noddack (30) avaient signalé que l'hydrolyse des rhénates ou de l'hexachlorure donnaient lieu à la formation du bioxyde hydraté $ReO^2.2H^2O$. Briscoe, Robinson et Stoddart (36) ont préparé cet oxyde en réduisant à chaud le perrhénate de potassium par le zinc en milieu chlorhydrique (5*n*), ou par l'hydrate d'hydrazine. Il se forme un précipité *noir*, qui, filtré et séché dans le vide sur l'anhydride phosphorique, a pour composition $ReO^2.2H^2O$. Cette substance chauffée dans le vide phosphorique à 250°, donne l'oxyde anhydre noir : ReO^2.

Les mêmes auteurs ont obtenu l'oxyde hydraté par action d'une base sur le tétrachlorure ou les rhénochlorures.

Le bioxyde est insoluble dans l'eau et l'acide sulfurique, l'acide nitrique le transforme en acide perrhénique (intermédiairement en acide rhénique), l'acide chlorhydrique concentré donne le tétrachlorure de rhénium. L'hydrogène le réduit au rouge en libérant le métal, l'eau oxygénée en milieu basique fait passer le rhénium à l'état heptavalent ; l'oxygène agit de même à chaud très violemment.

Diverses autres formes oxydées du rhénium de composition voisine de celle du bioxyde noir ont été obtenues. Le gaz sulfureux réduit le peroxyde de rhénium à 40° en donnant une poudre violette de composition intermédiaire entre ReO^2 et ReO^3 ; ce même gaz, par réduction des perrhénates, laisse une poudre bleue de composition répondant presque à la formule ReO^2 et pour laquelle Noddack propose la formule ReO^4Re. Hölemann (21), par électrolyse des perrhénates, a obtenu sur cathode de mercure ou de platine divers oxydes bleus et violets.

Combinaisons oxyhalogénées. — On connaît trois oxychlorures :

ReO^3Cl, liquide incolore très réfringent cristallisant à 4°,5, bouillant à 131°, $d_4^{20} = 3{,}867$.

ReO^2Cl^3, solide rouge brun qui fond à 23°, 9 ± 0,8 ; le liquide s'évapore alors rapidement ; $d_4^{25} = 3{,}359$.

$ReOCl^4$, aiguilles brunes rougeâtres, F. 29°,3, Eb : = 223°.

Brukl et Ziegler (37) ont obtenu un mélange du 1er et du 3e composés par action du tétrachlorure de carbone sur Re^2O^7, mélange qu'ils ont séparé par plusieurs distillations fractionnées dans une atmosphère d'hydrogène.

Briscoe, Robinson et Rudge (38) ont préparé le 1er et le 2e en chauffant le rhénium en poudre dans un courant gazeux de chlore et d'oxygène.

Ce sont tous des composés assez stables à l'air, même en phase vapeur, mais qui s'hydrolysent facilement en libérant les acides perrhénique et chlorhydrique ainsi que du bioxyde de rhénium.

Combinaisons sulfurées. — L'*heptasulfure* S^7Re^2 a été obtenu par Noddack (30), puis par Briscoe, Robinson et Stoddart (39), par action de l'hydrogène sulfuré ou du thiosulfate de sodium sur un perrhénate alcalin en milieu acide.

C'est un corps *noir* de densité $d_4^{25} = 4{,}866 \pm 0{,}006$, qui ne se

décompose qu'à l'état fondu au-dessus de 300° (Biltz et Weibke) (40). Il donne alors le bisulfure S^2Re. Par chauffage au rouge vif dans un courant d'hydrogène, on obtient le rhénium métallique.

Le *bisulfure* S^2Re peut être préparé soit par décomposition thermique du sulfure précédent, soit par combinaison directe du soufre et du rhénium. C'est une substance noire de densité 7,5. Il est réductible par l'hydrogène au rouge vif, libérant le métal.

Deux *thiosels* ont été signalés par Feit (41) : ReO^3STl et ReS^4Tl.

Le premier résulte de l'action à froid de l'acide sulfhydrique sur une solution saturée de perrhénate de potassium, après filtration du précipité de sulfure, addition de nitrate de thallium, nouvelle filtration et cristallisation. Ce monothioperrhénate se transforme lentement selon la réaction :

$$4ReO^3STl \rightarrow 3ReO^4Tl + ReS^4Tl$$

Briscoe (42), qui avait tout d'abord douté de l'existence de ces sels a dû ensuite reconnaître son erreur.

Les séléniures Se^7Re et Se^2Re ont été préparés par Briscoe (39) et ses collaborateurs de la même manière que les sulfures correspondants.

Bibliographie.

1. Noddack et Mlle I. Tacke, *Naturwiss.*, 1925, t. **13**, p. 567.
2. Berg et Mlle Tacke, *Naturwiss.*, 1925, t. **13**, p. 571.
3. I. et W. Noddack, *Z. angew. Chem.*, 1927, t. **40**, p. 250; *Z. phys. Chem.*, 1927, t. **125**, p. 264.
4. W. Noddack, *Z. Electrochem.*, 1928, t. **36**, p. 627; I. Noddack, *Z. Elektrochem.*, 1928, t. **36**, p. 629.
5. I. et W. Noddack, *Z. anorg. Chem.*, 1929, t. **183**, p. 353.
6. Feit, *Z. angew. Chem.*, 1930, t. **43**, p. 459 ; 1933, t. **46**, p. 216.
7. Siemens und Halske A. G. et W. Noddack, B. P. n° 332.627, 1930; D. R. P., n° 549.431, 1932.
8. Agte, Alterthum, Becker, Heyne et Moers, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. **196**, p. 129; *Naturwiss.*, 1931, t. **19**, p. 309.
9. Hönigschmid et Sachtleben, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. **191**, p. 309.
10. Aston, *Nature*, 1931, t. **127**, p. 591.
11. Goldschmidt, *Z. phys. Chem.*, 1929, t. **2** B, p. 244.
12. Albrecht et Wedekind, *Naturwiss.*, 1931, t. **19**, p. 20.
13. Perakis et Capatos, *C. R.*, 1933, t. **196**, p. 611.
14. Meggers, *Phys. Rev.*, 1931, t. **37**, p. 219 ; *J. of Res. Bur. of Stand.*, 1931, t. **6**, p. 1027.
15. I. et W. Noddack, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. **44**, p. 215.
16. Beuthe, *Z. Physik.*, 1928, t. **46**, p. 273 ; 1928, t. **50**, p. 76.
17. Wennerlöf, *Z. Physik.*, 1928, t. **47**, p. 422.
18. Lindberg, *Z. Physik.*, 1928, t. **50**, p. 82 ; 1929, t. **56**, p. 402.
19. Briscoe, Robinson et Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2263.
20. Ruff et Kwanik, *Z. anorg. Chem.*, 1932, t. **209**, p. 113.

21. Hölemann, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. **202**, p. 277 ; 1933, t. **211**, p. 195.
22. Hardy, *Ind. Eng. Chem. News Ed.*, 1931, t. **9**, p. 208.
23. Becker et Moers, *Met. Wirt.*, 1930, t. **9**, p. 1063.
24. Geilman et collaborateurs, *Z. anorg. Chem.*, 1930, t. **193**, p. 311 ; 1931, t. **195**, p. 289 ; (1931) t. **199**, p. 65, 77, 120 et 347.
25. Geilman, Wrigge et Weibke, *Z. anorg. Chem.*, 1932, t. **208**, p. 217.
26. Enk, *Ber.*, 1931, t. **64**, p. 791.
27. Manchot, Schmidt et Dusing, *Ber.*, 1931, t. **64**, p. 2906.
28. Krauss et Steinfeld, *Ber.*, 1931, t. **64**, p. 2552.
29. Briscoe, Robinson et Rudge, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 3087.
30. I. et W. Noddack, *Z. anorg. Chem.*, 1929, t. **181**, p. 1 ; *Naturwiss.*, 1929, t. **17**, p. 93.
31. Ogawa, *J. Chem. Soc. Japan*, 1932, t. **7**, p. 265.
32. Biltz, Lehrer et Meisel, *Nachricht. Ges. Wiss.*, 1931, p. 191.
33. Roth et Becker, *Z. phys. Chem.*, 1932, t. **159**, A, p. 27 et 415.
34. Briscoe, Robinson et Rudge, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2211.
35. Meisel, *Z. anorg. Chem.*, 1932, t. **207**, p. 121.
36. Briscoe, Robinson et Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 666.
37. Brukl et Ziegler, *Ber.*, 1932, t. **65**, p. 916.
38. Briscoe, Robinson et Rudge, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1104.
39. Briscoe, Robinson et Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1439.
40. Biltz et Weibke, *Z. anorg. Chem.*, 1931, t. **203**, p. 3.
41. Feit, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. **44**, p. 65.
42. Briscoe, Robinson et Stoddart, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2976 ; 1932, p. 2811.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 71. — Méthode commode de préparation des alcools primaires α-acétyléniques; par M. TCHAO YIN LAI.

(3.4.1933.)

Nous avons mis au point une méthode très rapide de préparation des alcools primaires α-acétyléniques en faisant réagir sur le magnésien acétylénique un courant de gaz formaldéhyde pur provenant de la dépolymérisation du trioxyméthylène par la chaleur. La durée de la réaction d'une molécule de formaldéhyde sur une molécule de magnésien a été ramenée à 20-30 minutes. Le rendement en alcool par rapport au carbure acétylénique disparu oscille entre 70 et 95 0/0. Nous avons préparé trois alcools nouveaux : *alcools éthyl-*, *nonyl-*, et *décylpropargylique* dont nous avons déterminé l'indice de réfraction, la densité et la réfraction moléculaire. Nous avons donné aussi les mêmes constantes pour les alcools amyl-, hexyl- et phénylpropargyliques, parce que ces constantes manquent encore dans la littérature chimique.

En vue de préparer les carbures 1-bromo-2-acétyléniques, R-C≡C-CH^2Br, et d'étudier leurs propriétés, nous avons dû reprendre l'étude de la préparation des alcools primaires α-acétyléniques qui nous ont servi de matières premières.

Au moment où nous commencions nos recherches quelques-uns de ces composés étaient déjà connus; tels sont les alcools propargylique, méthylpropargylique, amylpropargylique, hexylpropargylique et phénylpropargylique. Mais les méthodes utilisées pour les préparer sont peu pratiques et ne se prêtent pas à une préparation de quelque importance. En effet, la méthode utilisée par Henry (1) pour préparer l'alcool propargylique, en traitant le dérivé bromé de l'alcool allylique par la potasse, n'a qu'un intérêt fort limité, car on ne peut guère songer à l'utiliser pour préparer d'autres alcools, par suite de la difficulté d'obtention des alcools primaires éthyléniques et du mauvais rendement de ces opérations. La méthode de Moureu (2) qui consiste à faire réagir le trioxyméthylène sur le dérivé sodé des carbures acétyléniques vrais donne de très mauvais rendements. La méthode de Iotsitch (3), qui consiste à faire réagir le trioxyméthylène sur le magnésien acétylénique constitue déjà un grand progrès, puisqu'elle permet d'obtenir des rendements de 80 à 90 0/0, mais l'action du trioxyméthylène sur le magnésien est très lente et il faut chauffer 2 à 3 jours avant d'avoir une réaction à peu près complète.

La seule méthode susceptible de donner de bons résultats, est celle de Herbert H. Guest (4) qui fait réagir sur le magnésien acéty-

(1) Henry, *Ber.*, 1872, t. **5**, p. 453-569; 1873, t. **6**, p. 729.
(2) Moureu, ce *Bull.*, 1902, t. **27**, p. 363 ; *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 1224.
(3) Iotsitch, voir ce *Bull.*, 1909, t. **6**, p. 98.
(4) H. H. Guest, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 860.

lénique, non pas le trioxyméthylène, mais le gaz formaldéhyde lui-même qu'il produisait, au moment de l'emploi, en dépolymérisant le trioxyméthylène par la chaleur. Seulement il fait passer le gaz formaldéhyde très lentement et il le mélange avec un courant d'azote. L'appareil utilisé doit être compliqué et le temps nécessaire pour obtenir une molécule d'alcool est encore relativement long (de l'ordre de 8-9 heures).

Nous avons pu simplifier ce procédé en supprimant simplement le courant d'azote. Par suite de l'augmentation de concentration du formaldéhyde, la réaction avec le magnésien acétylénique devient plus facile ; nous avons pu ainsi ramener le temps nécessaire pour obtenir une molécule d'alcool de 2-3 jours par le procédé classique et 8-9 heures par la méthode de Guest, à 20-30 minutes. Le rendement devient meilleur aussi, puisque nous n'avons jamais obtenu un rendement inférieur à 70 0/0 dans le cas le plus défavorable. L'amélioration du rendement est particulièrement nette dans le cas de l'alcool phénylpropargylique où nous avons obtenu un rendement moyen de 80 0/0 par rapport au phénylacétylène disparu, au lieu de 25 0/0 comme l'avait indiqué Guest. La possibilité de suppression d'azote est due à la réaction instantanée entre le formaldéhyde et le magnésien ; un appel du gaz formaldéhyde vers le magnésien se produit spontanément et se maintient tant qu'il y a du magnésien libre. Nous avons constaté que l'aspiration du gaz formaldéhyde est tellement forte qu'il faut un chauffage intense du trioxyméthylène pour le fournir et que la réaction entre le magnésien et le formaldéhyde tellement violente qu'un refroidissement énergique avec la glace et une agitation vigoureuse sont absolument nécessaires. Même dans ces conditions, l'éther est en ébullition depuis le commencement jusqu'à la fin de la réaction.

Pour avoir une réaction aussi complète que possible, nous employons toujours un excès de trioxyméthylène (2 fois la quantité théorique) cet excès, se trouvant à la fin de la réaction, à l'état de trioxyméthylène nageant dans l'éther et se séparant par une simple filtration, ne nuit nullement à la réaction principale. L'expérience nous a montré que la vitesse optima de décomposition du trioxyméthylène est de 15-20 minutes par molécule de formaldéhyde mise en œuvre.

Partie expérimentale.

La préparation de nos alcools comprend toujours deux opérations distinctes : *a*) Préparation du magnésien acétylénique ; *b*) action du formaldéhyde.

Alcool éthylpropargylique : C^5H^8O.
(Pentyne-2 ol-1 ; CH^3-(CH^2)-C≡C-CH^2OH).

a) ***Préparation du bromure de butynylmagnésium.*** — Sur une demi-molécule de bromure d'éthylmagnésium (*), nous avons fait

(*) Nos expériences nous ont montré qu'une solution de bromure d'éthylmagnésium, préparée avec 3 molécules d'éther par molécule de bromure d'éthyle, est la plus favorable pour obtenir une transformation complète en magnésien acétylénique.

réagir 29 g. de butyne, contenu dans un ballon fermé à la lampe. Le butyne arrive à l'état gazeux, dans le ballon contenant le bromure d'éthylmagnésium et se diffuse à travers un barboteur spécial dont la plaque poreuse est constituée par du verre pilé et aggloméré. Nous avons ainsi une diffusion parfaite et malgré que nous ayons opéré à basse température (ayant refroidi notre ballon dans la glace) la réaction entre le butyne et le bromure d'éthylmagnésium ne tarde pas à se déclencler. Le gaz qui se dégage alors, barbote dans un flacon de Laurent contenant de l'éther pour absorber le butyne n'ayant pas réagi. Le passage du butyne était très lent et a duré 12 heures. La réaction a été terminée par un chauffage au B.-M. pendant 2 heures. Dans ces conditions, nous avons obtenu une solution grise et limpide de bromure de butynylmagnésium et nous avons trouvé que 9 g. n'ont pas réagi sur le bromure d'éthylmagnésium et sont venus se dissoudre dans l'éther du flacon de Laurent.

b) Action du formaldéhyde. — L'appareil est le même pour la préparation de tous nos alcools ; il se compose de deux parties distinctes : un ballon laboratoire, où se fait la réaction du formaldéhyde sur le magnésien acétylénique et un petit ballon à col court servant à dépolymériser le trioxyméthylène, ces deux ballons sont reliés par un tube en verre courbé en forme d'U renversé ; ce tube a un diamètre intérieur assez gros, 25 mm., et une longueur assez faible, 10 cm. Dans ces conditions, le formaldéhyde n'y séjourne que pendant un temps très court et n'a presque pas le temps de s'y polymériser. On évite ainsi le danger d'obstruction de ce tube par le peu de trioxyméthylène qui s'y forme à la fin de la réaction. Enfin, presque au milieu de ce tube, se trouve soudé un tube vertical qui peut être fermé au moyen d'un bon caoutchouc et d'une pince métallique et qui a pour rôle de faire une rentrée d'air en cas de besoin, dans le petit ballon pour éviter une absorption de l'éther. Le ballon laboratoire est un ballon en pyrex, à deux tubulures latérales, d'un litre de capacité. Par l'une de ces tubulures, passe un bon réfrigérant ascendant et par l'autre, le tube courbé cité plus haut.

Pour faire réagir le gaz formaldéhyde sur le bromure de butynylmagnésium, nous opérons de la manière suivante :

Après avoir décanté (*) rapidement le bromure de butynylmagnésium dans le ballon laboratoire, nous avons relié ce dernier au petit ballon contenant 30 g. de trioxyméthylène desséché, pendant une heure, dans le vide à 100°, immédiatement avant son usage. On entoure alors le ballon laboratoire avec de la glace et le petit ballon est mis sur un bain de sable. On met l'agitateur en marche et on commence à chauffer le bain de sable avec un grand bec Bunsen. Presque aussitôt après l'arrivée du formaldéhyde dans le

(*) Cette décantation est nécessaire pour séparer, du magnésien acétylénique, le reste du magnésium employé toujours en léger excès lors de la préparation du bromure d'éthylmagnésium ; sa présence dans le magnésien, aura pour conséquence éventuelle, d'altérer la triple liaison par l'hydrogène produit au moment de la décomposition du produit de réaction dans l'eau sulfurique.

ballon laboratoire, la réaction se déclare, l'éther entre en ébullition. La réaction se continue d'elle-même, sans aucune surveillance. Après 20 minutes de chauffe, la réaction se ralentit, l'ébullition de l'éther cesse et une couche blanche de trioxyméthylène apparaît sur la partie inférieure du réfrigérant. Nous continuons à chauffer le bain de sable, jusqu'à ce que tout le trioxyméthylène disparaisse. Nous enlevons l'appareil producteur de méthanal et nous chauffons le ballon laboratoire au B.-M., pendant une heure. Le contenu du ballon se sépare en deux couches, la couche inférieure, très visqueuse et grise tient, en suspension, l'excès du trioxyméthylène et la couche supérieure, limpide, est colorée en jaune. Nous versons le produit de la réaction dans l'eau sulfurique à 20 0/0. La décomposition dure 1 h. 1/2 environ. On a alors deux couches. On décante la solution éthérée dans une boule à brome, on sature la solution aqueuse par du carbonate de potassium et on l'extrait 6 fois, à l'éther. Cette solution éthérée qui contient tout l'alcool éthylpropargylique dissous dans l'eau, est réunie à la portion principale. Après lavage rapide au carbonate de potassium et dessiccation sur sulfate de magnésium anhydre, la solution éthérée est débarrassée de son éther par distillation au B.-M., puis on la distille sous un vide de 54 mm. Nous avons obtenu 4-5 g. d'une portion de tête que nous avons identifiée comme étant de l'alcool propylique, provenant de l'action du trioxyméthylène sur le bromure d'éthylmagnésium n'ayant pas réagi sur le butyne, et 20 g. d'un liquide bouillant à 81-82°, sous cette pression, que l'analyse montre être de l'alcool éthylpropargylique. C'est un liquide incolore, d'odeur acétylénique, assez soluble dans l'eau. Le rendement en alcool, par rapport au butyne disparu, est de 70 0/0.

Analyse — Subst., 0,738 g.; CO^2, 0,4585 g., H^2O, 0,1490 g. — Trouvé : C 0/0, 71,95; H 0/0, 9,61. — Calculé pour C^5H^8O : C 0/0, 71,43; H 0/0, 9,52; $d_4^{19}=0,91$; $n_D^{19}=1,4535$. — R. M. trouvée : 24,97. — R. M. calculée : 24,83.

Alcool nonylpropargylique : $C^{12}H^{22}O$
(Dodécyne-2 ol-1 ; $CH^3(CH^2)^8C{\equiv}C\text{-}CH^2OH$).

a) Préparation du bromure d'undécynylmagnésium. — Sur une molécule de bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 24 g. de Mg, 110 g. de bromure d'éthyle et 200 g. d'éther anhydre, nous avons fait réagir 155 g. d'undécyne pur. Le dégagement d'éthane commence à froid et se maintient, très régulier, pendant toute la durée de l'addition. La réaction s'achève par un chauffage à la température de l'ébullition de l'éther pendant une heure. La solution obtenue est grise.

b) Action du formaldéhyde. — Après avoir décanté le magnésium dans le ballon laboratoire décrit plus haut, nous avons fait réagir la totalité du gaz provenant de la dépolymérisation de 60 g. de trioxyméthylène pur et sec. La solution grise du magnésien est devenue verte, après le passage du formaldéhyde. Après la décomposition dans l'eau glacée sulfurique, nous avons obtenu une solution éthérée jaune que nous avons lavée et desséchée comme

d'habitude. Cette solution, privée de son éther, par distillation au B.-M., se prend en masse, dans un mélange réfrigérant. Nous avons essoré sous vide ; les eaux mères obtenues ont été distillées sous un vide de 7 mm. et nous ont donné 20 g. d'undécyne n'ayant pas réagi. Une nouvelle portion de cristaux se sépare alors de nouveau. Ces cristaux obtenus par cristallisations et essorages répétés, sont réunis à ceux de la première cristallisation. On fait recristalliser le produit obtenu, deux fois dans la ligroïne 60-80°. Nous avons obtenu ainsi 140 g. d'un corps pur cristallisant en lamelles nacrées, parfaitement blanches fondant à 29°,5-30°, que l'analyse montre être l'alcool nonylpropargylique cherché. Le rendement en alcool, par rapport à l'undécyne disparu, est de 90 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2850 g.; CO^2, 0,8297 g.; H^2O, 0,3220 g. — Trouvé : C 0/0, 79,40; H 0/0, 12,68. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O$: C 0/0, 79,12 ; H 0/0, 12,09.

Alcool décylpropargylique : $C^{13}H^{24}O$

(Tridécyne-2 ol-1 ; $CH^3(CH^2)^9C{\equiv}C\text{-}CH^2OH$).

a) Préparation du bromure de dodécynylmagnésium. — Nous avons ajouté lentement 20 g. de dodécyne sur 1/10 molécule de bromure d'éthylmagnésium. La réaction est lente et nous avons dû chauffer pendant toute la durée de l'addition. La solution obtenue est grise.

b) Action du formaldéhyde. — Nous avons dépolymérisé 10 g. de trioxyméthylène que nous avons fait réagir sur le bromure de dodécynylmagnésium. La réaction est normale ; en conduisant l'opération de la même manière que précédemment, nous avons obtenu 13 g. d'un corps blanc, ayant le même aspect que l'alcool nonylpropargylique, fondant à 34-35°. L'analyse suivante montre qu'il s'agit bien de l'alcool décylpropargylique.

Analyse. — Subst., 0,2575 g., CO^2, 0,7477; H^2O, 0,2917. — Trouvé : C 0/0, 79,19; H 0/0, 12,60, — Calculé pour $C^{13}H^{24}O$: C 0/0, 79,59; H 0/0, 12,24.

Nota. — A côté de la préparation de ces alcools nouveaux, nous avons encore préparé trois autres alcools déjà connus : alcool amylpropargylique, alcool hexylpropargylique et alcool phénylpropargylique en suivant le même mode opératoire. Le rendement en alcool par rapport au carbure acétylénique disparu oscille entre 70 et 80 0/0. Nous avons déterminé leurs constantes, parce qu'on ne trouve dans la littérature chimique ni leur indice de réfraction, ni leur réfraction moléculaire. Voici les résultats :

Alcool amylpropargylique. — Eb_{15} : 98-99° ; $n_D^{17} = 1,4585$; $d_4^{17} = 0,884$. — R. M. trouvée : 38,95. — R. M. calc. pour $C^8H^{14}O$: 38,69.

Alcool hexylpropargylique. — Eb_{16} : 118-120° ; $n_D^{17} = 1,4558$; $d_4^{17} = 0,875$. — R. M. trouvée : 43,50. — R. M. calc. pour $C^9H^{16}O$: 43,25.

Alcool phénylpropargylique. — Eb_{15} : 137-138° ; $n_D^{18} = 1,5873$; $d_{18}^{18} = 1,07$. — R. M. trouvée : 41,42. — R. M. calc. pour C^9H^8O : 39,97 ; E.M. — 1,45.

Nous devons encore signaler (5) les différentes tentatives que nous avons faites en vue de trouver une meilleure méthode de préparation de l'alcool propargylique. Nous avons essayé successivement l'action du gaz formaldéhyde sur le dérivé monosodé et le magnésien de l'acétylène, d'une part, et l'action de l'amidure de sodium, de la potasse en fusion et de la chaux sodée dans un four chauffé électriquement sur la trichlorhydrine de la glycérine, d'autre part. Mais sauf dans le cas du magnésien de l'acétylène, où nous avons trouvé une petite quantité d'alcool propargylique, nous n'avons jamais décelé la présence de cet alcool dans aucune de ces expériences.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 72. — Sur la préparation de butyne par la méthode de Lebeau et Picon; par TCHAO YIN LAI.

(3.4.1933.)

Pour préparer le butyne, on peut essayer d'appliquer les différentes méthodes utilisées dans la préparation des autres carbures acétyléniques vrais, à savoir :

1° Attaquer, au moyen de la potasse alcoolique, ou mieux de l'amidure de sodium, les dérivés halogénés du butène, obtenus, soit par l'action du pentachlorure de phosphore sur la méthyléthylcétone, soit par l'action du brome sur le butène, soit, enfin, par l'action du bromure de méthylmagnésium sur l'épidibromhydrine ou le dichloropropène.

2° Faire réagir, ou bien le bromure de méthylmagnésium sur le bromure de propargyle, ou bien le bromure d'éthylmagnésium sur un dérivé monohalogéné de l'acétylène, ou enfin un dérivé monométallique de l'acétylène sur le bromure ou l'iodure d'éthyle. Ces méthodes permettent d'obtenir directement le butyne.

L'action de la potasse alcoolique sur le dérivé chloré de butène a été étudiée par Bruylant (1).

Le dérivé chloré a été préparé par l'action du pentachlorure de phosphore sur la méthyléthylcétone. L'auteur n'a indiqué aucun rendement sur ces opérations.

L'action de la potasse sur le dibromobutène a été étudiée par Dupont (2). Cette méthode est très pénible à appliquer, parce qu'elle comporte plusieurs réactions intermédiaires. Il faut réaliser successivement : la préparation de l'alcool butylique normal, la déshydratation de cet alcool, la bromuration du butène, le traitement du dérivé bromé par la potasse. Cette dernière opération se faisant en autoclave et durant une trentaine d'heures, ne donne qu'un rendement très médiocre en butyne.

(5) Pour plus de détails, voir *Thèse d'Etat*, TCHAO YIN LAI, Lyon, 1932.
(1) BRUYLANT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1875, t. 8, p. 412.
(2) DUPONT, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 1522.

On pourrait être tenté de tourner la difficulté en préparant le dérivé halogéné du butène par l'action du bromure de méthylmagnésium sur l'épidibromhydrine ou le dichloropropène. Mais les travaux de Lespieau et Bourguel (3) sur l'action de l'épidibromhydrine sur les magnésiens aliphatiques saturés et ceux de L. Bert (4) sur l'action du dichloropropène sur les mêmes magnésiens ont démontré nettement le mauvais rendement de ces opérations. D'autre part, nos expériences personnelles sur la préparation des carbures acétyléniques vrais, par l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés des carbures, nous ont montré que le rendement est d'autant plus mauvais que le poids moléculaire du carbure préparé est plus bas. On peut en conclure que l'application de ces opérations ne permet pas une préparation commode du butyne. On voit que ce sont les méthodes de synthèses directes du butyne qui sont préférables.

Parmi ces méthodes, la plus intéressante serait celle qui consiste à faire réagir le bromure de propargyle sur le bromure de méthylmagnésium, car nos expériences sur le bromure d'amylpropargyle (qui fera sujet d'une prochaine communication au *Bulletin*) nous a démontré que la réaction de soudure entre un carbure 1-bromo 2-acétylénique (le bromure de propargyle constitue le premier terme de cette série), et un magnésien aliphatique saturé se fait avec un rendement presque quantitatif; mais malheureusement, actuellement, on ne sait préparer le bromure de propargyle que par l'éthérification de l'alcool propargylique (5), corps très difficile à obtenir.

La synthèse du butyne par l'action du dérivé monohalogéné de l'acétylène sur le bromure d'éthylmagnésium n'est pas réalisable, par suite de la très grande difficulté de leur préparation et de leur très grande inaptitude à réagir (6).

Parmi les dérivés monométalliques de l'acétylène susceptibles d'être employés comme agents de synthèse on devra éliminer le monomagnésien de ce carbure par suite du mauvais rendement de sa préparation; le seul utilisable est alors le dérivé monosodé de ce carbure, nous retrouvons ainsi la méthode de synthèse de Lebeau et Picon (7).

Cette méthode consiste à faire réagir l'iodure d'éthyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène, au sein de l'ammoniac liquide. Elle est très intéressante, parce qu'elle permet de préparer le butyne très pur, à partir d'une matière première bon marché, avec un très bon rendement.

Jusqu'à maintenant, le seul obstacle à une utilisation plus rationnelle de cette méthode est, à notre avis, la défectuosité de l'appareil des auteurs; non seulement, il ne permet pas de contrôler, avec facilité, d'une part, la quantité d'ammoniac liquide condensé, et d'autre part, la marche de l'opération, mais encore et

(3) Lespieau et Bourguel, *C. R.*, 1929, t. 170, p. 1584.
(4) Bert, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1504; t. 191, p. 332.
(5) Kirrmann, ce *Bull.*, 1926, t. 39, p. 698.
(6) Perrichon, Thèse, Lyon.
(7) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1077.

surtout, il ne permet de préparer qu'une très faible quantité de butyne à la fois. C'est pour cela que nous avons modifié convenablement l'appareil. Nous avons employé un tube contrôleur et un agitateur à joint de mercure, adaptés sur le ballon laboratoire convenablement modifié. Nous avons ainsi rendu très facile et la manipulation à basse température (— 80° env.) et la surveillance de l'appareil, ce qui nous a permis d'augmenter ses dimensions et préparer ainsi, avec facilité, en une seule fois, une quantité assez importante de butyne. Nous avons obtenu, un rendement de 78 0/0 par rapport à l'iodure d'éthyle employé, soit 22 g. de butyne en une seule journée, avec comme dépense de gaz carbonique, 2 bombes de 8 kg. et comme matière première une demi-molécule d'iodure d'éthyle dont l'iode peut être, d'ailleurs, facilement récupéré. D'autre part, grâce à notre appareil, dont la surveillance est réduite au minimum, il sera possible de faire passer le gaz acétylène sur le sodammonium pendant la nuit; on pourrait, dans ces conditions opérer sur un atome gramme de sodium au lieu d'un demi et augmenter ainsi la capacité de production.

Le butyne obtenu est mélangé avec un peu d'acétylène, mais on peut facilement s'en débarrasser en suivant les indications de Picon, soit en le soumettant au vide à — 72-75°, soit en le mettant en présence d'un peu de nitrate d'argent.

Description de l'appareil. Cet appareil se divise en trois parties principales :

La première partie, servant à purifier et dessécher les gaz employés, se compose de : 1° trois flacons laveurs contenant respectivement de l'eau, une solution saturée de SO^4Cu additionnée de 10 0/0 de ClH concentré et une solution saturée de chlorure de de chaux. Ces laveurs ont pour rôle d'arrêter l'acétone, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, etc., présents dans notre acétylène industriel; 2° deux tubes en U dont chacun a une longueur d'un mètre et un diamètre de 25 mm. Ils contiennent le premier de la potasse en pastilles et le second, du sodium filé. Ils servent à terminer la purification et à dessécher complètement les gaz.

La deuxième partie, où ont lieu les réactions chimiques, se compose de : 1° un serpentin en verre mince, enroulé sur 30 cm. de diamètre environ; il est plongé, au moment de l'expérience, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel; 2° un ballon laboratoire, en pyrex de 750 cm³ de capacité, fabriqué avec un gros matras de Kjeldahl dont on a découpé le col et auquel on a soudé une tubulure latérale, le col et le tube ayant chacun 10 cm. de longueur. Le grand col porte un bouchon de caoutchouc percé de trois trous dont le plus gros laisse passer un agitateur à joint de mercure, les deux autres, chacun un tube de verre. L'un de ces tubes, dont l'extrémité inférieure dépasse à peine le bouchon de caoutchouc, relie le ballon laboratoire à un dessiccateur contenant de la potasse en pastilles et permet ainsi aux gaz formés dans le ballon laboratoire de se dégager. L'autre tube (le tube contrôleur) glisse à frottement dur dans le trou du bouchon; ce tube est fermé en haut par un robinet et relié à un flacon tubulé à la base contenant de l'eau.

Ce flacon est monté de telle façon qu'il pent fonctionner comme aspirateur et faire monter, dans le tube contrôleur, le liquide du ballon, si le niveau de ce dernier arrive à affleurer l'extrémité de ce tube. C'est au moyen de ce dispositif que nous arrivons, non seulement à contrôler approximativement la quantité d'ammoniac condensé dans le ballon, mais aussi à surveiller la décoloration du sodammoninum par l'acétylène sans avoir jamais besoin de déplacer le ballon laboratoire. Enfin, pour compléter le montage du ballon laboratoire, la tubulure latérale laisse passer un entonnoir à robinet, sur la tige duquel presque immédiatement au-dessous du robinet se trouve une soudure horizontale ; c'est par cette dernière qae le ballon laboratoire est relié, au moyen d'un caoutchouc à vide, au serpentin en verre cité plus haut. Le ballon laboratoire est maintenu au moyen d'un support solide, dans une cloche en verre de 2 litres qui est soigncusement calorifugée sur ses parois par de la bourre de soie, et au-dessus, par un morceau de feutre très épais, découpé spécialement, ce qui la soustrait presque complètement à l'influence de l'atmosphère ambiante; 3° un petit tube en U contenant de la potasse en pastilles, empêche toute rentrée d'humidité dans le ballon laboratoire, tandis qu'un petit barboteur de sûreté contenant de l'eau, sert à rétablir la pression normale dans le ballon, après chaque addition d'une nouvelle dose de neige carbonique et éviter ainsi l'absorption du mercure de l'agitateur dans le ballon.

La troisième partie de l'appareil, servant à purifier, dessécher et condenser le carbure gazeux préparé, se compose de : 1° deux flacons laveurs d'un litre de capacité. Ils contiennent chacun 800 cm³ d'eau, ils absorbent l'ammoniac gazeux, dont la dernière trace est absorbée dans un flacon de Laurent contenant de l'acide sulfurique à 20 0/0; 2° un tube en U, semblable à ceux cités plus haut, contient du chlorure de calcium fondu en petits grains et sert à dessécher le butyne préparé; 3° un petit matras de Kjeldahl de 75 cm³ contenu dans un vase Dewar. Le col de ce matras est étiré à sa partie supérieure et presque immédiatement au-dessous de ce rétrécissement, on a fait une soudure latérale qui fait communiquer ce matras avec un autre flacon de Laurent contenant de l'éther. Enfin le matras est bouché avec un bouchon de caoutchouc à travers lequel passe un petit tube effilé amenant le gaz à condenser.

Marche d'une opération.

L'appareil étant monté, on fait passer un courant lent d'hydrogène pendant 20 minutes, pour chasser complètement l'air et l'humidité de l'appareil, puis, on fait tomber 12 g. de sodium fraîchement découpé, dans le ballon laboratoire, tout en maintenant le courant d'hydrogène. Ce courant est encore maintenu pendant 10 minutes après l'addition totale du sodium. Pendant ce temps, on met un mélange bien homogène de glace et de sel dans le récipient contenant le serpentin en verre, puis une bouillie de neige carbonique et d'acétone dans la cloche qui entoure le ballon laboratoire de

façon que ce ballon soit complètement couvert. La température y descend alors à — 75-78°. On arrête le courant d'hydrogène et on fait passer à sa place un courant rapide d'ammoniac provenant d'une bombe d'ammoniac liquide du commerce. Sa condensation est immédiate et intégrale. Dans nos expériences, la vitesse de passage de l'ammoniac est telle que l'on peut obtenir 350 cm³ d'ammoniac liquide en 1 h. 1/2. Une vive ébullition du mélange acétone-carbonique se manifeste et la température remonte. On ajoute de temps en temps de la neige carbonique pour que la température reste au-dessous de — 65-70°. Comme nous avons fixé le tube contrôleur de telle façon que son extrémité inférieure soit au niveau correspondant à 350 cm³, nous arrêtons le courant aussitôt que nous voyons la solution bleue de sodammonium monter dans le tube contrôleur, lorsque nous le faisons communiquer avec le flacon aspirateur. On a alors une solution de sodammonium dans l'ammoniac liquide. On met l'agitateur en marche et on fait arriver un courant d'acétylène assez rapide, surtout au début. A partir ce ce moment, l'appareil n'a plus besoin d'être surveillé de très près et on n'a qu'à s'assurer, de temps en temps, de la régularité du passage de l'acétylène et de la température du mélange acétone-carbonique qui ne doit pas dépasser — 70°. La coloration du sodammonium qui est bleu foncé au commencement, devient successivement bleu indigo et bleu clair pour disparaître tout à fait quand tout le sodammonium est transformé en dérivé monosodé de l'acétylène. Ce terme est atteint, dans nos expériences, au bout de 6 heures; le volume du gaz acétylène passé est alors de 20 litres environ. Aussitôt ce point atteint nous arrêtons le courant d'acétylène et nous laissons tomber lentement 75 g. d'iodure d'éthyle par l'entonnoir à robinet. Un courant rapide de gaz se dégage et la température monte rapidement à — 40°. Ici on doit surveiller, au moyen d'un thermomètre, à ce que la température du mélange acétone-carboniuue ne dépasse jamais — 45°. Sans cela, par suite de la très grande quantité de chaleur dégagée par l'action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène, le dégagement du gaz pourrait devenir trop violent et risquerait de faire sauter le bouchou du ballon (comme cela nous était arrivé lors d'une de nos expériences). Pendant cette addition d'iodure, on met un mélange acétone-carbonique dans le vase Dewar. Le matras se refroidit à — 75°. Après l'addition totale de l'iodure d'éthyle (qui dure 30 minutes environ) nous sortons légèrement le ballon laboratoire du mélange réfrigérant et commençons l'évacuation du butyne formé. Un courant très rapide d'ammoniac, mélangé du butyne, se dégage, barbotte d'abord dans les deux flacons laveurs, puis dans le flacon de Laurent. Le butyne, débarrassé de toute trace d'ammoniac, vient se dessécher sur les grains de chlorure de calcium, et se condense d'une façon presque complète dans le matras refroidi. Au bout de 2 heures, quand le dégagement d'ammoniac se ralentit, on chauffe le ballon laboratoire au bain-marie d'abord lentement, puis plus fortement. A la fin, on fait passer un courant lent d'hydrogène à travers tout l'appareil, pour balayer tout le butyne restant. On ferme alors le matras à la

lampe par sa partie rétrécie. Nous avons obtenu daus ces conditions, 22 g. de butyne, soit un rendement en carbure de 78 0/0 par rapport à l'iodure mis en œuvre.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 73. — Sur un phosphure d'azote; par P. RENAUD.

(4.4.1933.)

L'action du sodium sur le chloronitrure de phosphore $(PNCl^2)^3$ donne une forme A de phosphure d'azote exempte de chlore. Le trichlorure de phosphore réagit sur l'ammoniac en fournissant un produit B. Sa purification, accompagnée d'une transformation moléculaire, laisse un phosphure d'azote C identique à A. Tous deux sont susceptibles d'avoir la même formule PN. Une analyse difficile, dans laquelle la somme des pourcentages obtenus est 98 0/0, n'y contredit pas.

Aucune des formes A, B, C ne peut être regardée comme résultant d'espèces déjà connues.

Action du sodium sur le chlorophosphure d'azote $(PNCl^2)^3$. Forme A.

Couldrige (1) a signalé que le chlorophosphure d'azote $PNCl^2$ n'agit pas sur le sodium. Nous avons repris cette expérience en variant ses conditions et constaté qu'il se forme en effet vers 120° des produits nouveaux qui empêchent les échanges. En chauffant plus fort nous avons obtenu des réactions souvent explosives. Elles donnent naissance à des traces de produits rouges et jaunes et à un corps gris noir relativement abondant que nous appellerons A.

Propriétés. — Tous sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Le corps A a une odeur légère mais caractéristique rappelant à la fois l'acétylène et l'hydrogène sulfuré. Il est facilement attaqué par le bioxyde et l'azotate de sodium fondus. Avec ce dernier il y a apparition passagère d'un produit noir soluble dans un excès d'azotate. Le corps A ne contient plus que 10 0/0 de chlore tandis que $PNCl^2$ en contient 60 0/0. Il y est à l'état d'impureté. La formule la plus simple qui symbolise cette réaction est :

$$PNCl^2 + 2Na = PN + 2ClNa$$

car le produit A ne brûle pas et ne peut être du phosphore.

Connaissant les grandes difficultés d'analyse que présente le chloronitrure $PNCl^2$ par suite de la solidité du radical PN nous avons cherché à préparer ce corps A en plus grande quantité pour nous faire la main à son analyse.

(1) COULDRIGE, *J. chem. Soc.*, 1888, t. 53, p. 399.

Action du trichlorure de phosphore sur l'ammoniac.
Formes B et B'.

On a signalé plusieurs fois l'existence d'un phosphure d'azote de formule PN. Stock et Gruneberg (2) l'ont considéré comme composant de formes obtenues par l'action de l'ammoniac sur des sulfures de phosphore. Moldenhauer (3) en aurait préparé un par la décharge électrique dans des vapeurs de phosphore et d'azote.

Nous avons cherché à en obtenir par l'action du chlorure d'ammonium ou de l'ammoniac sur le trichlorure de phosphore. Bien que Schneider (4) n'y ait pas réussi et que Rose (5) ait obtenu un produit plus riche (?) en azote et du phosphore (?) nous avons pensé qu'en changeant les conditions de l'expérience on pouvait réussir. Les travaux de Joannis (6) et Hugot (7) ont montré en effet que l'on peut rencontrer dans ce domaine un grand nombre de formes incomplètement classées. De nombreux essais nous ont amenés aux modes opératoires suivants :

Préparations α. — Le trichlorure de phosphore et le chlorure d'ammonium ne réagissent pas l'uu sur l'autre à 76°, température d'ébullition du trichlorure. Si on les met dans un ballon de pyrex d'un litre avec réfrigérant ascendant et qu'on chauffe le fond point par point avec la flamme molle d'un chalumeau de façon à créer un fort gradient de température, il apparaît des colorations nouvelles, jaune, rouge et noir. Si au bout de 6 ou 7 heures on arrête l'opération, on constate qu'il s'est formé des corps nouveaux, insolubles dans l'eau, qu'on lave par décantation, filtre et sèche. Nous désignerons par B' le produit jaune. Le rendement de cette réaction est mauvais.

β. Si l'on fait arriver un courant d'ammoniac sec sur du trichlorure il se forme d'abondantes fumées blanches qui obstruent le tube abducteur. Pour l'éviter on place le trichlorure dans un cristallisoir sous une bonne cloche à vide avec une arrivée large. L'ammoniac est envoyé lentement et il apparaît un composé pulvérulent blanc de neige. Lorsque le produit est saturé d'ammoniac l'augmentation de poids correspond à 4,5 molécules d'ammoniac pour une de trichlorure. Cette forme blanche signalée par Rose, analogue à celles indiquées par Persoz (8) et Perpérot (9) est soluble dans l'eau, partie instantanément, partie lentement.

Si on la maintient à 100° sous pression réduite pendant 10 heures elle jaunit légèrement et devient partiellement insoluble mais nous n'avons pas réussi à séparer la partie insoluble de l'eau de lavage. Elle bouche d'abord les filtres et se dissout à la longue.

(2) Stock et Grünberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 2573.
(3) Moldenhauer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 926.
(4) Schneider, *Z. anorg. Chem.*, 1894, t. 7, p. 358.
(5) Rose, *Ann. phys. Chim.* [2], 1833, t. 54, p. 275.
(6) Joannis, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 364.
(7) Hugot, *C. R.*, 1905, t. 141, p. 1235.
(8) Persoz, *Ann. Chim. Phys.* [2], 1830, t. 44, p. 315.
(9) Perpérot, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 662; *Bull. Soc. Chim.* [4], 1925, t. 37, p. 1540.

Nous avons alors placé le produit blanc dans un ballon de pyrex et chauffé pendant 7 heures sous pression réduite, aussi haut que le ballon pouvait le supporter. La masse est devenue jaune avec points rouges et noirs aux points surchauffés. On laisse refroidir, puis rentrer l'air. On lave et filtre plusieurs fois et sèche sur la potasse. On obtient alors une masse jaune clair, homogène, ne contenant plus que 2,1 0/0 de chlore. Nous l'appellerons le corps B. Le rendement est bon.

Propriétés. — Nous n'avons pas pu interpréter les propriétés de B en le considérant comme un mélange d'espèces déjà signalées. C'est une poudre jaune très poreuse, friable, d'odeur faible. Sa densité est d'environ 2,5. Elle est insoluble dans les solvants usuels : eau, alcool, éther, benzine, tétrachloréthane, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone...

L'action de la chaleur en tube scellé sous le vide semble la polymériser de manière irréversible sans dégagement notable de gaz en un produit gris noir avec une contraction apparente d'autant plus forte qu'on a chauffé plus haut. Ce produit est infusible, incombustible et non volatil même au-dessus de 1000°. Parfois nous avons pu constater qu'une partie du produit, échappant à la polymérisation à la faveur d'un gradient de température, se volatilisait et se déposait sur les parois froides. Il nous rappelait ainsi la polymérisation du chloronitrure de phosphore qui dépend beaucoup des gradients de température et par conséquent du mode opératoire (Renaud) (10).

Chauffé à l'air le produit B noircit en brûlant partiellement et perd 2 0/0 de son poids. Abandonné à l'air à la température ordinaire il augmente de poids et blanchit.

Le chlore agit partiellement à froid et à chaud en lui communiquant une odeur qui rappelle celle du chloronitrure $PNCl^2$ et donne un dépôt blanc volatil stable à l'air.

Les solutions acides et basiques dissolvent difficilement le produit B. La soude et le bioxyde de sodium fondus donnent un composé noir soluble dans l'acide nitrique. Les nitrates, nitrites et bisulfates alcalins fondus donnent un produit clair soluble dans l'eau avec apparition transitoire d'un produit noir soluble dans un excès de sel. Le nitrite froid donne avec lui un corps noir insoluble.

L'oxyde de cuivre et le chromate de plomb à haute température l'oxydent partiellement en dégageant de l'azote et de la vapeur d'eau. Chauffé au-dessus de 1000° avec la magnésie, il perd 12 0/0 de son poids et laisse un résidu gris assez soluble dans les acides.

Si on chauffe le corps B au rouge sous une pression réduite maintenue par une pompe à mercure on constate que, lorsque la pression est inférieure à quelques centimètres de mercure, il se dégage un gaz. Si on laisse la pression s'élever puis la température s'abaisser on constate une absorption du gaz par le résidu. Celui-ci est gris-noir, nous le désignerons par C et indiquerons plus loin ses propriétés. Le gaz dégagé est composé d'ammoniac partielle-

(10) RENAUD, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 2054.

ment décomposé et d'un peu d'hydrogène phosphoré. En volume 92 0/0 d'ammoniac et 8 0/0 de phosphure d'hydrogène.

Analyse. — Etant donné les difficultés d'analyse du chlorophosphure d'azote $PNCl^2$ dont Wöhler (11) et Liebig (12) eux-mêmes ont indiqué une formule fausse par suite de la stabilité du groupe PN, étant donné également que la véritable formule a été trouvée par Laurent (13) au moyen de la théorie, nous devions nous montrer très circonspects.

1° *Chlore.* — Cet élément a été dosé au nitrate d'argent dans la solution obtenue après attaque aux nitrates alcalins. Le produit jaune B en contient 2,1 0/0 et B′ 6 0/0 en poids.

2° *Hydrogène.* — Cet élément passe en entier dans l'ammoniac et le phosphure d'hydrogène dégagés à chaud dans le vide. Les gaz sont recueillis au moyen de la pompe à mercure, leur analyse donne comme pourcentage en poids 2,8 pour B et 1,4 pour B′. Le résidu noir C ne fournit pas d'eau avec le chromate de plomb au rouge et dans le vide, il ne contient donc pas d'hydrogène.

3° *Ammoniac.* — Dosé comme il vient d'être indiqué on trouve pour B : 14,5 0/0 et B′ : 7,1 0/0. Pour l'hydrogène phosphoré on trouve pour B : 2,5 0/0. La différence entre les quantités d'ammoniac en B et B′ indique que l'on a affaire à un gaz adsorbé par la matière très poreuse.

4° *Azote.* — La méthode de Dumas a été appliquée aux produits jaunes B et B′ mais elle est peu satisfaisante quand il s'agit de solides fixes car les contacts avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb sont défectueux ; les résultats ne sont pas constants. Les maxima obtenus sont 21,5 0/0 pour B et 31 0/0 pour B′.

En dosant l'azote à l'état d'ammoniac dans B et à l'état d'azote dans C par l'action du chromate de plomb au rouge et dans le vide nous sommes arrivés au nombre 24,5 0/0.

Signalons que dans cette opération il se dégage de l'oxygène (peu au début, beaucoup à la fin) provenant sans doute du chromate.

5° *Phosphore.* — Nous nous sommes efforcés de doser directement le phosphore après dissolution dans divers fondants. Avec quelques précautions on obtient une dissolution correcte malgré le caractère explosif de la réaction avec les sels fondus, mais les nombres obtenus ne sont pas concordants. On peut l'interpréter par la formation, en quantité variable suivant le mode opératoire, d'un corps analogue à l'acide « deutazophosphorique » isolé par Gladstone et Holmes (14) au moment de l'analyse correcte du chloronitrure de phosphore $PNCl^2$.

Voici, à titre indicatif, les nombres obtenus dans différents solvants. Les sels sont utilisés fondus. Le meilleur nombre est évidemment le plus grand qui est sans doute encore trop faible, comme les autres.

(11) Wöhler, *Lieb. Ann.*, 1834, t. **11**, p. 146.
(12) Liebig, *Lieb. Ann.*, 1834, t. **11**, p. 139.
(13) Laurent, *C. R.*, 1850, t. **31**, p. 356.
(14) Gladstone et Holmes, *J. Chem. Soc.*, 1850, t. **3**, p. 135 ; 1864, t. **17**, p. 225.

	0/0		0/0
(B) acide nitrique et eau oxygénée.	38,1	(B) nitrate de potassium...........	46
(B) eau régale et eau oxygénée.....	{ 39,8 42,6	(B) potasse et bioxyde de sodium...	45,2
(B) acide sulfurique..............	{ 45,7 44,5	(B) bioxyde de sodium et eau.......	{ 44,3 49,5
(B) potasse fondue................	45,5	(B') nitrate de potassium..........	55

Les erreurs ainsi constatées, qui sont de l'ordre de 30 0/0, sont bien supérieures aux erreurs de dosage du phosphore qui sont au plus de 1 0/0. C'est donc la mise en solution qui est défectueuse.

Résultats d'analyse.

Dans le tableau suivant nous avons rapproché les pourcentages résultant des mesures de ceux provenant des calculs relatifs à des mélanges de phosphure PN, d'ammoniac déterminé par l'expérience et de chlorure d'ammonium déterminé par son chlore.

	B	Calculé	B'	Calculé
Cl....................	2,1	2,1	6	6
H.....................	2,8	2,8	1,4	2
N.....................	24,5	38,1	31	34,2
P.....................	49,5	57	55	57,8
	78,9	100,0	93,4	100,0

Laurent (13) nous a montré une méthode pour contrôler cette solution. La formule de réaction la plus simple laisse supposer que les produits B et B' sont en effet composés de phosphure d'azote contenant de l'ammoniac adsorbé et un peu de chlorure d'ammonium :

$$Cl^3P + 4NH^3 = PN + 3ClNH^4$$

Aucune de nos mesures ne contredit cette hypothèse puisque les nombres trouvés sont inférieurs aux nombres calculés.

Forme C.

C'est une poudre gris-noir obtenue en décomposant B dans le vide au rouge. Elle est friable, infusible, incombustible par suite de la formation d'une couche protectrice. Elle est insoluble dans les solvants usuels et présente une légère odeur identique à celle du produit gris noir A obtenu par action du sodium sur le chlorophosphure d'azote. Son aspect et toutes ses propriétés physiques et chimiques sont les mêmes sauf la teneur en impureté chlore qu'il ne contient qu'à l'état de traces.

Il est violemment attaqué par le bioxyde de sodium à chaud et les nitrates le dissolvent avec production intermédiaire d'un produit noir soluble dans un excès de sel fondu.

La forme C est peut-être du phosphure d'azote PN à peu près pur puisqu'elle se déduit de B et de B' par départ de l'ammoniac, de tout l'hydrogène et de la plus grande partie du chlore. La forme A est au contraire impure puisqu'elle contient encore 10 0/0 de chlore.

Signalons que pendant la préparation du produit noir C il appa-

rait un produit blanc D sublimable, peu abondant. Chauffé au bain-marie à 100° il ne fond pas et reste blanc. Il est soluble dans le sulfure de carbone et l'acide azotique. Il est phosphorescent et peut même s'enflammer spontanément en dégageant une forte odeur d'ozone. Le produit de la phosphorescence est jaune clair et insoluble dans l'eau. Si on chauffe le produit blanc D vers 420° pendant quelques heures il se polymérise en gris-noir. Si on chauffe localement un tube qui le contient, il se sublime. Si le rapport surface d'échange sur volume est petit ainsi que le gradient de température il laisse un léger résidu noir. On voit apparaître parfois des produits rouges. Cette transformation semble tout à fait analogue à la polymérisation du chloronitrure $(PNCl^2)^3$, en plus rapide (10).

N° 74. — Remarques sur l'emploi des méthodes de semi-microanalyses ; par M. CHAIX.

(7.4.1933.).

L'emploi des méthodes de microanalyses organiques élémentaires est encore peu répandu en France ; elles ont l'inconvénient d'exiger, à l'heure actuelle, des manipulations jugées assez délicates, le gros avantage étant de n'utiliser que 2 mg. de substance. De nombreuses améliorations ont été apportées à l'emploi des méthodes d'analyses élémentaires, mais le minimum de substance nécessaire est de l'ordre de 60 à 100 mg. (1). Etant données ces conditions, nous avons mis au point des méthodes simples, rapides, peu coûteuses, faciles à appliquer bien que n'exigeant que 15 à 20 mg. de substance. Pour ces raisons, Berl préconise également des méthodes semi-microchimiques (2).

Balance. — Nous utilisons une balance sensible au 1/100 de mg. Plusieurs constructeurs réalisent à l'heure actuelle d'excellentes balances de cette sensibilité et pesant de 20 à 100 g., les prix étant comparables à ceux de balances de même portée et de sensibilité 10 fois moindre. Pour obtenir des pesées correctes, il faut simplement éviter de brusques variations de température, la manipulation n'est sensiblement pas plus délicate que celles de balances au 1/10 mg.

Grille à analyse. — Nous avons réalisé une grille à chauffage électrique qui permet de doser le carbone et l'hydrogène, ou l'azote.

Elle est constituée par deux fours fixes F_2 et F_3 de chacun 9 cm. de long et par un four mobile F_1 de 7 cm. de long et se déplaçant sur deux tiges métalliques (v. *fig*, 1).

F_1 contient deux enroulements concentriques montés sur tube de porcelaine, de 2 cm. et 3,5 cm. de diamètre intérieur. Nous pou-

(1) Wahl et Sysley, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1279.

(2) Berl et Burckardt, *Ber.*, 1926, t. **59**, p. 1692 et 897. — Berl et Winnmaker, *Ber.*, 1926, t. **61**, p. 83.

vons faire varier la température de ce four de 60 à 700°, grâce à l'emploi du rhéostat R_1 et du commutateur allumage lustre L, la clef 1 permet de couper ou d'ouvrir le circuit ; l'ensemble des

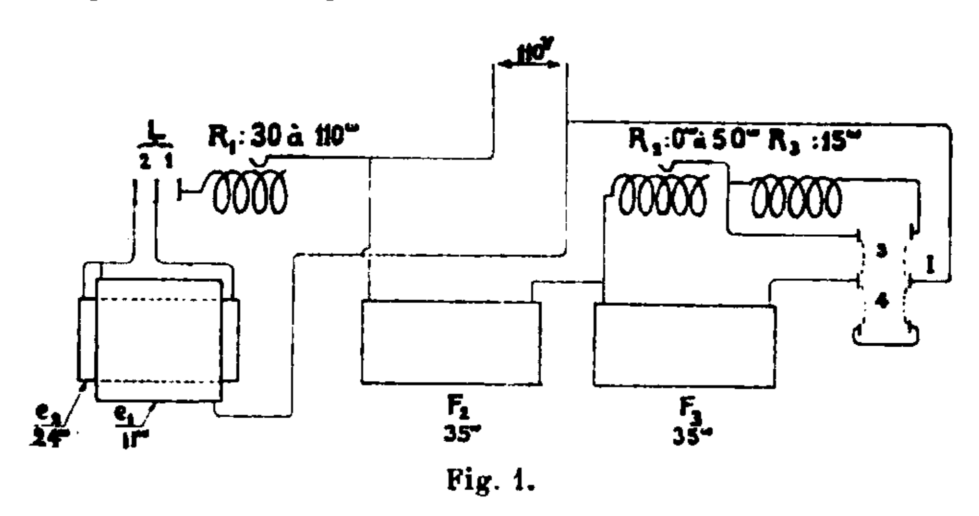


Fig. 1.

éléments chauffants e_1 et e_2 permet d'atteindre 700°. Au moyen de la clef 2, nous mettons l'enroulement e_2 en court circuit et nous obtenons des températures de 60 à 200°.

Les éléments chauffants sont obtenus de la façon suivante : nous enroulons sur le tube de porcelaine le fil résistant (R N C, uranus, résistance, 7 ohms au mètre) et nous le fixons à un centimètre de chacune des extrémités par de solides ligatures en gros fil de nichrome. Nous recouvrons le tout d'une pâte obtenue en délayant de la poudre d'alundum avec quelques gouttes d'eau, nous desséchons à l'étuve, il nous suffit ensuite de calorifuger soigneusement.

L'inverseur I peut occuper les positions 3 ou 4. Position 3 : à utiliser pour le dosage de C et H. A l'aide du rhéostat R_2 nous réglons la température au voisinage de 200° ; position 4 : à utiliser pour le dosage de l'azote.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

a) *Tube à combustion.* — Constitué par un tube en quartz ou en verre, peu fusible d'un diamètre de 15 mm., d'une longueur de 40 cm. et terminé à l'une de ses extrémités par un rodage normalisé 000.

Le chargement est constitué de la façon suivante :

Partie chauffée au rouge.	Tampon d'amiante platinée contenu entre deux flasques longueur 2 cm. Tampon d'amiante, laine d'argent (longueur 2 cm), amiante oxyde de cuivre (3 cm).
Partie chauffée à 210°	Amiante, oxyde de plomb (longueur 5 cm.) Amiante bichromate de Pb (1,5 cm.), tampon d'amiante.

La zone de chauffage à haute température étant restreinte, nous avons utilisé un tampon d'amiante platinée afin d'assurer une

combustion complète ; nous évitons ainsi un réglage trop rigoureux du courant d'oxygène.

b) *Tubes absorbeurs.* — Ils sont terminés par des rodages normalisés 000, ce qui supprime l'emploi des raccords en caoutchouc, tout en assurant une excellente étanchéité. Pour diminuer la fragilité de l'ensemble, les absorbeurs sont maintenus à l'aide de petits ressorts en bronze nickelé.

c) *Gazomètre.* — L'oxygène utilisé provient d'une bombe à oxygène (oxygène de la distillation de l'air liquide).

Le gazomètre est constitué par un flacon de Woolf portant un manchon M ; le tube *t*, relié par un raccord de caoutchouc à la tubulure *d*, peut se déplacer à l'intérieur de M.

Pour régler la pression, il suffit de placer le tube *t* à hauteur convenable et d'ouvrir le robinet de la canalisation d'eau de telle façon qu'il coule un mince filet d'eau à l'extrémité *d*. L'oxygène est ensuite desséché par passage dans un laveur et dans des tubes à chlorure de calcium et à chaux sodée.

Conduite de la combustion. — Nous pesons la substance dans une nacelle identique à celle proposée par Marek (3), nous évitons ainsi des condensations possibles dans les parties froides. Nous plaçons la partie avant de la nacelle à 2 cm. de l'extrémité de F_2, nous réglons la combustion en chauffant et en déplaçant progressivement le four F_1.

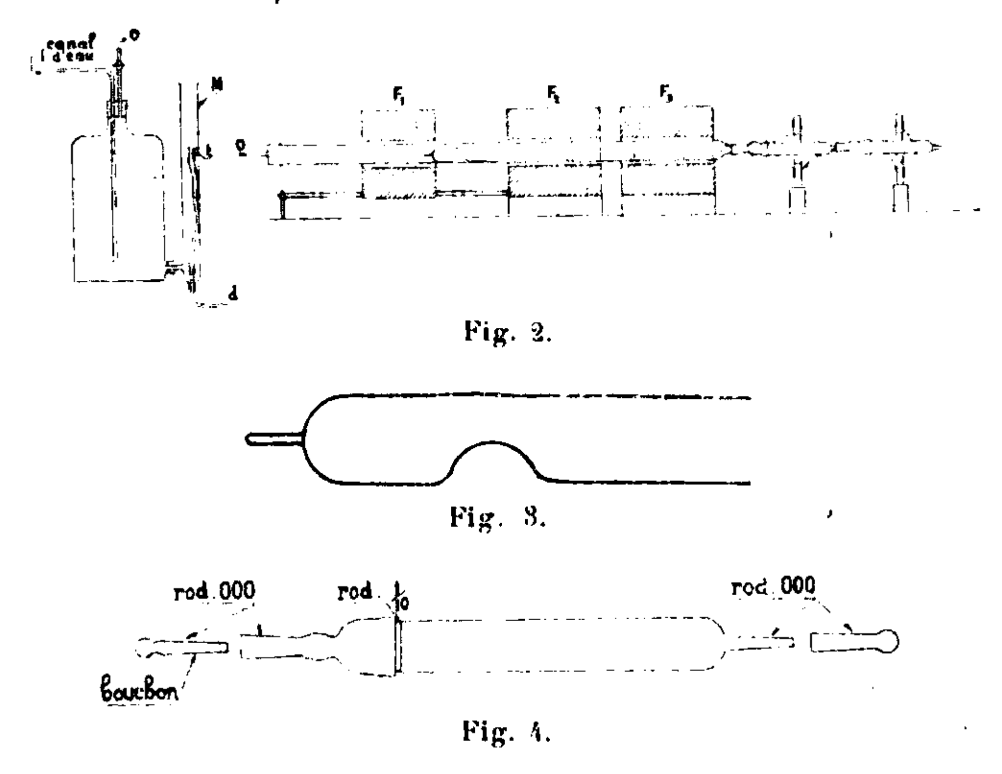


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Dosage de l'azote. — Nous utilisons le chargement de Pregl, toutefois nous employons l'appareil ci-contre (*fig.* 5) pour la production du gaz carbonique pur ; nous faisons couler goutte à goutte, grâce à l'ampoule à brome A_1, une solution à 2 0/0 d'acide sulfurique

(3) MAREK, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 765 ; 1928, t. **43**, p. 910,

préalablement bouillie. L'ampoule A_2 contient une solution carbonatique obtenue de la façon suivante : une solution à 3 0/0 de bicarbonate de sodium est mise à bouillir rapidement pendant 1/4 d'heure, le gaz carbonique dégagé par la décomposition du bicarbonate permet d'avoir une solution exempte d'air.

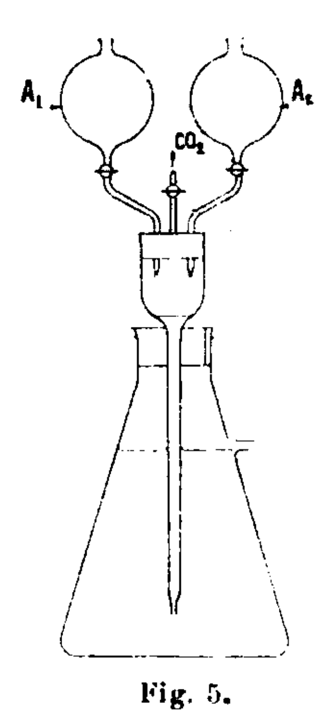


Fig. 5.

Dosages de S et d'halogènes. — Nous utilisons le même mode opératoire que pour le micro Carius [4] (poids de substance : 15 à 20 mg. ; 0,3 cm³ d'acide nitrique fumant). Toutefois, pour filtrer le sulfate de baryum, nous utilisons un simple « filtre dit sans cendres » de 30 mm. de diamètre et nous opérons comme à l'habitude.

Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de M. COURTOT.

N° 75. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet de substances à deux noyaux benzéniques ; par M. CHAIX.

(7.4.1933.)

Cette étude a pour objet la détermination de l'absorption dans l'ultra-violet de corps répondant aux formules suivantes :

(4) Le mode opératoire est donné dans la conférence de NICLOUX, ce *Bull.*, 1924, t. 35, p. 1041.

B⟨ ⟩—A—⟨ ⟩B   B⟨ ⟩—A—⟨ ⟩

A = $-CH^2-$; $-CO-$; $-S-$; $-S-S-$; $-SO-$; $-SO^2-$
$-Se-$; $-SeO-$; $-Se-Se-$
B = CH^3 ; Br

Pour obtenir des résultats comparables, toutes nos déterminations ont été faites dans le même solvant (alcool éthylique) et à la même concentration (solution M/2000) et de plus, nous avons apporté les plus grands soins à la purification des corps.

Après plusieurs cristallisations et distillations, nous prélevons un échantillon de la substance, nous en prenons le point de fusion ou l'indice de réfraction ; nous en faisons une solution dans l'alcool éthylique à la concentration M/2000 (solution 1). Puis nous continuons la purification. Nous faisons à nouveau une solution M/2000 (solution 2). Nous photographions côte à côte, avec le même temps de pose, les spectres d'absorption des solutions 1 et 2 ; nous ne passons aux déterminations quantitatives que lorsqu'il y a identité des spectres, des points de fusion, des températures de distillation, ou des indices de réfraction.

I. Préparation des corps étudiés.

Sulfure de diphényle. — **Le sulfure de diphényle s'obtient avec un bon rendement en faisant agir le chlorure de diazobenzène sur le sulfhydrate d'ammonium (1).**

Diphényl-sulfinone. — **Le chlorure de thionyle réagissant sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium donne avec un rendement de 95 0/0 de la diphényl-sulfinone. Le produit est purifié par distillation, cristallisations dans l'alcool puis dans la ligroïne (60-65°).**

Diphényl-sulfone. — **Nous avons préparé ce corps par oxydation de la diphényl-sulfinone par le perhydrol. (Voir préparation de la diphénylène sulfone).**

Disulfure de diphényle. — **L'action du soufre sur le bromure de phényl magnésium donne naissance à un mélange de thiophénol et de disulfure, il suffit ensuite d'oxyder le thiophénol en disulfure.**

Diphényl-séléniure ; diphényl-diséléniure. — **Ces deux corps se forment par action du chlorure de diazobenzène sur une solution obtenue par dissolution des produits de fusion alcaline du sélénium (2).**

Diphényl-séléninone. — **Le diphényl-séléniure sous l'action du brome donne un dérivé dibromé, il suffit ensuite de traiter ce corps par la soude pour obtenir la diphényl-séléninone (3).**

Phényl-para-tolyl-sulfinone. — **MM. Courtot et Chiffert (4) ont**

(1) Graebe et Mann, *Ber.*, 1882, t. **15**, p. 1683.
(2) Choller, *Ber.* (2), 1919, t. **52**, p. 1518.
(3) Krafft, *Ber.*, 1893, t. **26**, p. 2819.
(4) Chiffert, *Thèse de doctorat*, Nancy 1932.

préparé ce corps par action du chlorure de l'acide para-toluène-sulfinique sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium. Par recristallisations dans l'éther de pétrole (60-65°), nous stabilisons le point de fusion à 73°.

Analyse de la phényl-para-tolyl-sulfinone. — Subst., 0,02123 g. ; SO^4Ba. 0,02278. — S trouvé : 14,7. — S calculé pour $C^{13}H^{12}OS$; 14,8.

Gilman, Robinson et Beaber (5) prétendent obtenir la phényl-para-tolyl-sulfinone fusible à 124° par oxydation du sulfure de phényl-para-tolyl, ce point de fusion se trouve être celui de la phényl-para-tolyl-sulfinone. Le spectre d'absorption de notre phényl-para-tolyl-sulfinone s'est montré semblable à celui de la *p.p'*-ditolyl-sulfinone. D'autre part, la phényl-para-tolyl-sulfone obtenue par oxydation de notre phényl-para-tolyl-sulfinone nous a couduit à un spectre d'absorption semblable à celui de la *p.p'*-ditolyl-sulfone. Il semble donc bien établi que les auteurs américains ont obtenu en réalité la sulfone.

Phényl-para-tolyl-sulfone. — Le perhydrol réagissant sur de la phényl-para-tolyl-sulfinone en solution dans un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique donne facilement de la phényl-para-tolyl-sulfone. Le produit est recristallisé dans l'alcool, dans le benzène; point de fusion : 126°,5 (corr.).

Sulfure de p.p'-ditolyl; p.p'-ditolyl-sulfinone; p.p'-ditolyl-sulfone. — Le benzène et le toluène se comportent, en présence de chlorure d'aluminium, tout différemment vis-à-vis du chlorure de thionyle : le benzène ne donne que de la diphényl-sulfinone, alors que le toluène, suivant le mode opératoire décrit par MM. Courtot et Chiffert (6), conduit à deux produits principaux : chlorure de tri-*p.p'-p''*-triphényl-thionium et *p.p'*-ditolyl-sulfinone, il se forme accessoirement du sulfure de *p.p*-ditolyle et de la *p.p'*-ditolylsulfone; para-ditolyl-sulfure F. 58°.

p.p'-Dibromo-diphényl-sulfinone. — La réaction du chlorure de thionyle sur le bromo-benzène ne donne que de la *p.p'*-dibromo-diphényl-sulfinone (7).

Fluorénone. — L'oxydation du fluorène, suivant les indications de Graebe et Rateanu (8) conduit facilement à la fluorénone, à condition toutefois d'agiter très énergiquement le milieu réactionnel. Le fluorène commercial renfermant du phénanthrène, l'oxydation de ce carbure donne naissance à de la phénanthrène quinone. La masse d'oxydation est distillée sous vide, chauffée à 60° avec une solution de bisulfite, seule la phénanthrène quinone donne une combinaison bisulfitique. La fluorénone est recristallisée dans l'alcool, l'éther de pétrole.

Sulfure de diphénylène. — La déshydratation de la diphénylsulfinone donne lieu à la formation de sulfure de diphénylène. Les

(5) Gilman, Robinson et Beaber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 2717.
(6) Courtot et Chiffert, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 986.
(7) Boeseken et Waterman, *Rec. Tr. chim. Pays-Bas*, 1910, t. **29**, p. 323. — Chiffert, *Thèse de doctorat*. Nancy, 1932.
(8) Graebe et Rateanu, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **279**, p. 258.

agents suivants ont été utilisés : amidure de sodium (9), anhydride phosphorique (10), phényl sodium (11).

Le *sulfure de diphénylène* peut se préparer également à partir du dihydroxy-2'.2'-diphényle (12) ou du diamino-2.'2-diphényle (13). Mais le procédé de préparation le plus commode consiste à faire réagir de l'amidure de sodium sur de la diphényl-sullinone en solution dans le toluène ou mieux dans le benzène (14). Nous obtenons ainsi le sulfure de diphénylène avec un rendement de 30 à 35 0/0, cette réaction donne naissance également, mais en plus faibles proportions, à de l'aniline, du sulfure de diphényle, du disulfure de diphényle, de l'acide benzènesulfinique. Le sulfure de diphénylène est recristallisé dans l'alcool, le benzène, la ligroïne : F. 99°,5.

Diphénylène sulfinone. — Ce corps a été signalé la première fois par MM. Courtot et Pomonis (15) dans l'action de l'acide nitrique sur le sulfure de diphénylène. Ce procédé ne nous permettant pas d'obtenir un produit suffisamment pur pour nos déterminations, nous avons utilisé le mode opératoire suivant : 80 g. de bichromate de sodium, 40 g. de sulfure de diphénylène en solution dans 800 g. d'acide acétique sont portés à 70-75° pendant 5 heures. Le contenu du ballon est ensuite versé dans de l'eau froide. Le produit essoré recristallisé dans le benzène, dans l'alcool, nous donne un produit parfaitement blanc, fusible à 186° (corr.).

Diphénylène sulfone. — Signalons le mode de formation suivant: le 2-diphényle snlfochlorure (16), par la réaction de Friedel et Crafts, se cyclise pour douner la diphénylène sulfoue. Nous versons 3 g. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans une solution de 5 g. de 2-diphényle sulfochlorure dans 50 cm³ de sulfure de carbone, nous laissons réagir une heure à froid; nous chauffons ensuite à l'ébullition, la masse devient brune, puis nous hydrolysons par de l'eau chlorhydrique et nous obtenons avec un rendement de 80 0/0 de la diphénylène sulfone. Mais le procédé le plus accessible consiste à oxyder le sulfure de diphénylène. Nous pouvons opérer très commodément suivant les deux modes suivants :

a) Nous versons 30 g. de sulfure de diphénylène dans un mélange froid de 300 cm³ d'acide acétique cristallisable, de 100 cm³ d'acide suifurique à 50 0/0 et de 40 g. de bichromate de sodium ; la température s'élève bientôt à 55-60°. Dès que la température baisse, nous versons le mélange dans de l'eau, et nous essorons. Le produit est recristallisé dans l'acide acétique, le benzène, rendement 90 0/0.

b) Nous dissolvons 7 g. de sulfure de diphénylène dans 180 g.

(9) Schoenberg, *Ber.*, 1923, t. **56**, p. 2275.
(10) Schoenberg, *C. R.*, 1926, t. **1**, p. 2840. — D. R. P., 426, 476.
(11) Fuchs et Bauer, *Monatshefte f. Chem.*, 1929, t. **53-54**, p. 438.
(12) Otto Lange, Wannerberg, Widmann, *C.*, 1921, t. **11**, p. 265. — D. R. P. 330.833.
(13) Schwechten et Werner, *Ber.*, 1932, t. **65**, p. 1605.
(14) Courtot, Chaix et Nicolas, *C. R.*, 1932 t. **194**, p. 1660. — Courtot, Chaix et Kelner, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1837.
(15) Courtot et Pomonis, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 893.
(16) Courtot et Chaix, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1667.

d'anhydride acétique et nous ajoutons 10 g. d'eau oxygénée à 30 0/0. Nous prélevons à plusieurs reprises quelques cm³ de la solution que nous versons dans de l'eau froide et nous prenons le point de fusion du corps précipité.

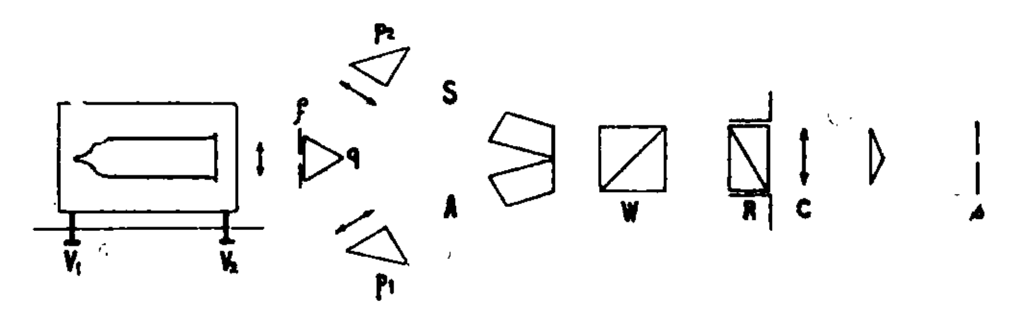
Prélèvement effectués après	Température de fusion	Température du milieu réactionnel
1 h. 30	90°	20°
4 h.	90 à 120°	28
4 h. 50	170°	29
5 h.	175°	29 maximum de température
24 heures	220°	20

Nous avons vérifié que le corps obtenu dans le 4e prélèvement est constitué par de la diphénylène sulfinone. L'oxydation du sulfure de diphénylène se fait en deux phases nettement distinctes.

II. Appareillage pour la determination des spectres.

Nous avons utilisé le spectrographe à optique de quartz de Jobin et Yvon (17), muni du duplicateur photométrique (18).

La source lumineuse est constituée par un tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey (19), cette lampe émettant relativement peu de radiations visibles évite les phénomènes de diffusion, d'autre part les spectres continus ainsi obtenus sont dépouillés plus facilement. La lampe est portée par un chariot pouvant se déplacer latéralement grâce aux deux vis V_1 et V_2, ce qui permet un centrage rigoureux du faisceau lumineux. Les rayons lumineux, à la sortie de la fente *f* sont divisés en deux parcours, grâce au prisme équiiatéral *q*, l'un des faisceaux traverse la solution absorbante A, l'autre le solvant S, les rayons passent ensuite à travers le Wollaston W et le rochon R. La lentille achromatique C donne une image réelle de *f* sur la fente *s* du spectrographe. On obtient ainsi sur la plaque photographique deux spectres juxtaposés dont on peut faire varier les intensités relatives par rotation de l'analyseur R.



Utilisons les notations suivantes pour une longueur d'onde λ.

F_1, F_2 flux lumineux, à la sortie des prismes p_1 et p_2.

δ_1 et δ_2, densités pour l'unité d'épaisseur (1 cm.).

(17) Jobin et Yvon, *Revue d'optique*, 1929, t. 8, p. 311.
(18) Jobin et Yvon, *Revue d'optique*, 1929, t. 8, p. 392.
(19) Chalonge et Lambrey, *Revue d'optique*, 1929, t. 8, p. 332.

d, épaisseur commune de la solution absorbante ou du solvant.
α, angle de croisement du rochon et du wollaston.

La plaque photographique reçoit les flux $F_1 \times 10^{-\delta_1 d} \times \sin^2\alpha$ et $F_2 \times 10^{-\delta_2 d} \times \cos^2\alpha$.

Quand nous réalisons l'égalité de noircissement pour la longueur d'onde λ nous avons :

$$F_1 \times 10^{-\delta_1 d} \times \sin^2\alpha = F_2 \times 10^{-\delta_2 d} \times \cos^2\alpha$$

$$(\delta_1 - \delta_2)d = \log \frac{F_1}{F_2} + 2 \log \operatorname{tg} \alpha$$

Tout revient à déterminer $\frac{F_1}{F_2}$.

Remplaçons l'absorbant par le solvant sous l'épaisseur d et recherchons l'angle θ pour lequel il y a de nouveau égalité de noircissement, nous aurons :

$$10^{-\delta_2 d} \times F_1 \times \sin^2\theta = 10^{-\delta_2 d} \times F_2 \times \cos^2\theta$$

$$\log \frac{F_1}{F_2} = 2 \log \operatorname{cotg} \theta$$

Désignons par ε le coefficient d'extinction moléculaire et par c la concentration moléculaire.

$$(\delta_1 - \delta_2) = \varepsilon c$$

$$\varepsilon = \frac{2}{cd}(\log \operatorname{tg} \alpha + \log \operatorname{cotg} \theta)$$

Nous nous donnons *a priori* un angle α, nous déterminons les longueurs d'onde pour lesquelles il y a égalité de noircissement, puis nous déterminons l'angle θ.

Afin d'obtenir des mesures plus précises, nous avons comparé les noircissements des plaques photographiques à l'aide du microphotomètre de Chalonge et Lambert (19 *bis*).

Les résultats publiés par les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas toujours très concordants et sont parfois d'une interprétation assez délicate. Ces divergences proviennent fréquemment de la présence d'impuretés. La représentation des déterminations qualitatives au moyen de courbes oblige l'auteur à déterminer arbitrairement la limite d'absorption. Les spectres d'arcs se composent d'un grand nombre de raies fines à intensités très variables, les raies les moins intenses peuvent disparaître, seules les raies les plus intenses subsistent, l'expérimentateur conclut dans une détermination qualitative à la présence de bandes, alors qu'en réalité elles n'existent pas ou sont moins accentuées. De plus, les méthodes de déterminations quantitatives ne sont pas toujours rigoureusement comparables (20) et la loi de Beer n'est souvent qu'approchée (21).

Nous avons exprimé le logarithme du coefficient d'extinction en fonction de la fréquence de la lumière.

(19 *bis*) Chalonge et Lambert, *Revue d'optique*, 1926, t. 5, p. 404.
(20) Rossler, *Ber.*, 1926, t. 59, p. 2606.
(21) Langedik, *Rec. Tr. chim. Pays-Bas*, 1925, t. 44, p. 173.

III. Spectres d'absorption.

Nous n'indiquerons que les déterminations faites en milieu alcoolique.

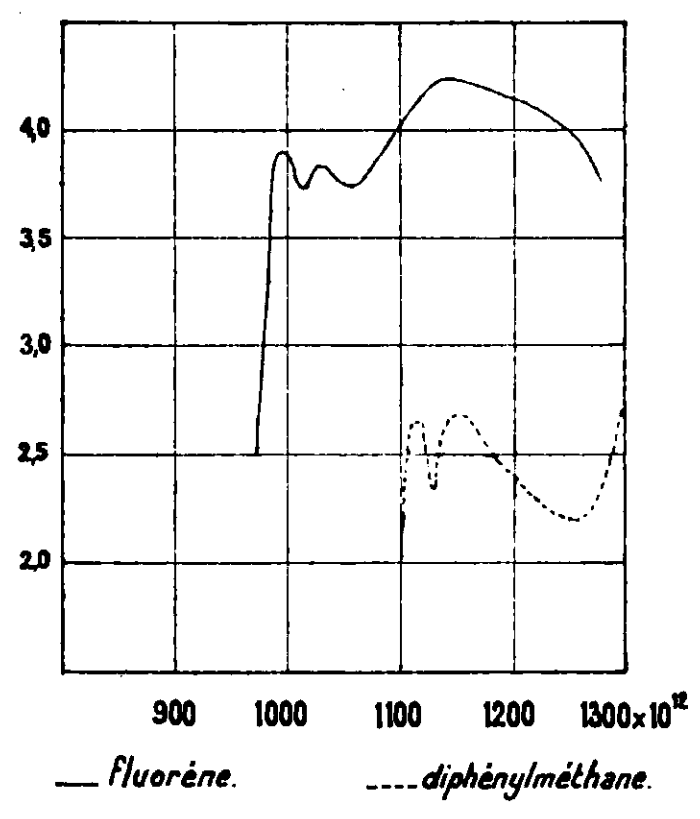
Baker (22), Purvis et Mc Cleland (23), Massol et Faucon (24), Orndoff (25), Mme Ramart (26) ont étudié le spectre du diphénylméthane.

Les courbes de fluorène et du carbazol ont été tracées par Charlampowiczowna et Marchlweski (27).

Les mesures ont été faites pour la diphénylamine, par Baker (22), Purvis et Mc Cleland (23), Lifschitz (28).

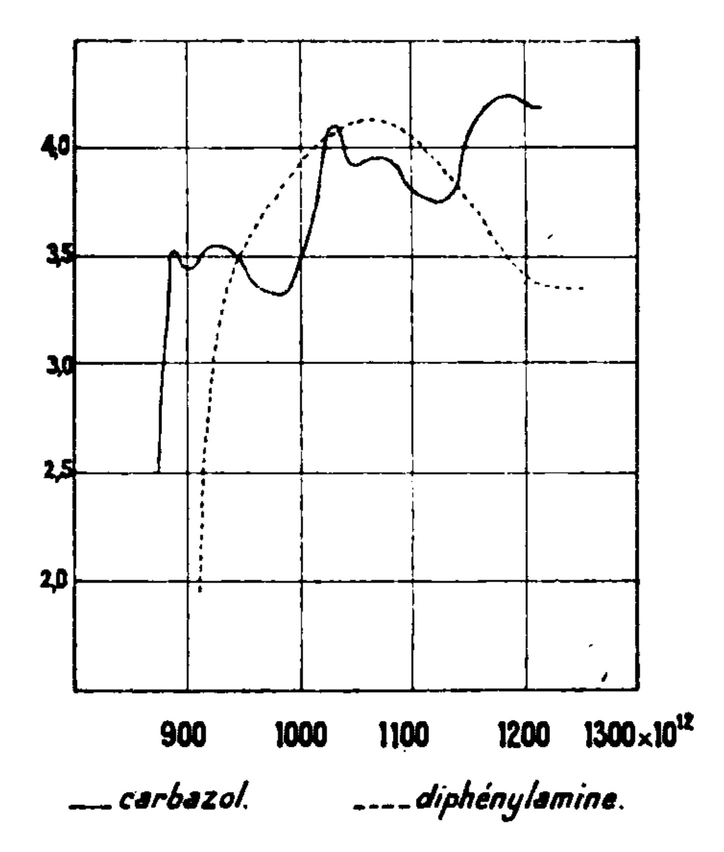
Pour la benzophénone, les déterminations ont été faites par Purvis et Mc Cleland (23), Langedik (21), Scheibe (29).

En ce qui concerne le sulfure de diphényle, la diphényl-sulfinone, la diphényl-sulfone, le disulfure de diphényle, voir les travaux de Fox et Pope (30), de Gibson, Graham et Reid (31).

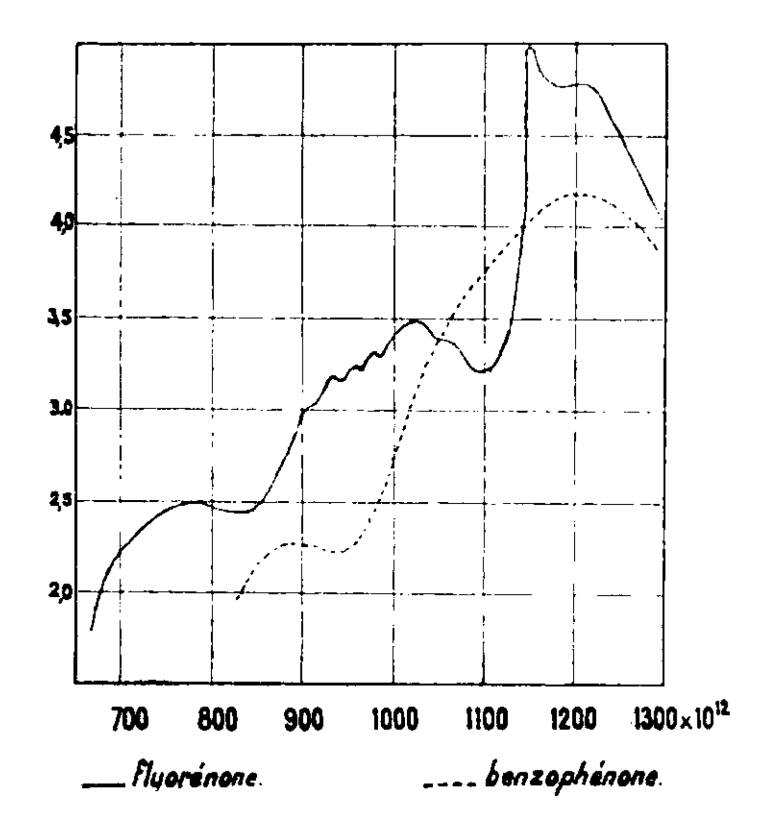


Courbe 1.

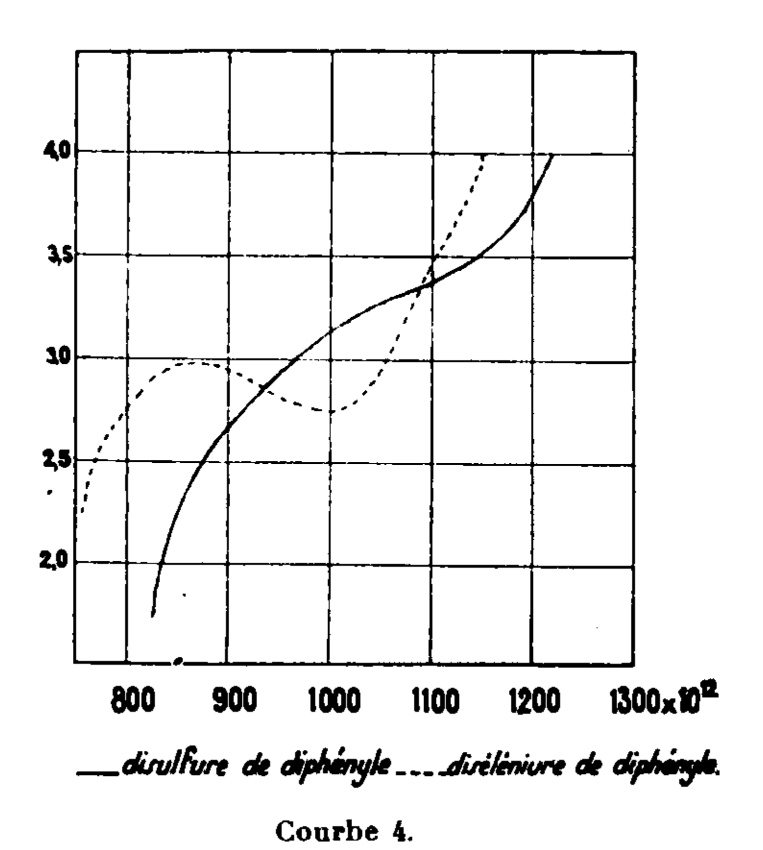
(22) Baker, *J. Chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 1495.
(23) Purvis et Mc Cleland, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1514.
(24) Massol et Faucon, *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 819.
(25) Orndoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 1541.
(26) Ramart, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 306.
(27) Charlampowiczowna et Marchlweski, *Bull. Int. Acad. Polonaise Sciences*, 1930, p. 376.
(28) Lifschitz, *Rec. Tr. chim. P.-B.*, 1924, t. **43**, p. 403.
(29) Scheibe, *Ber.*, 1926, t. **59**, p. 2617.
(30) Fox et Pope, *J. Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 1264.



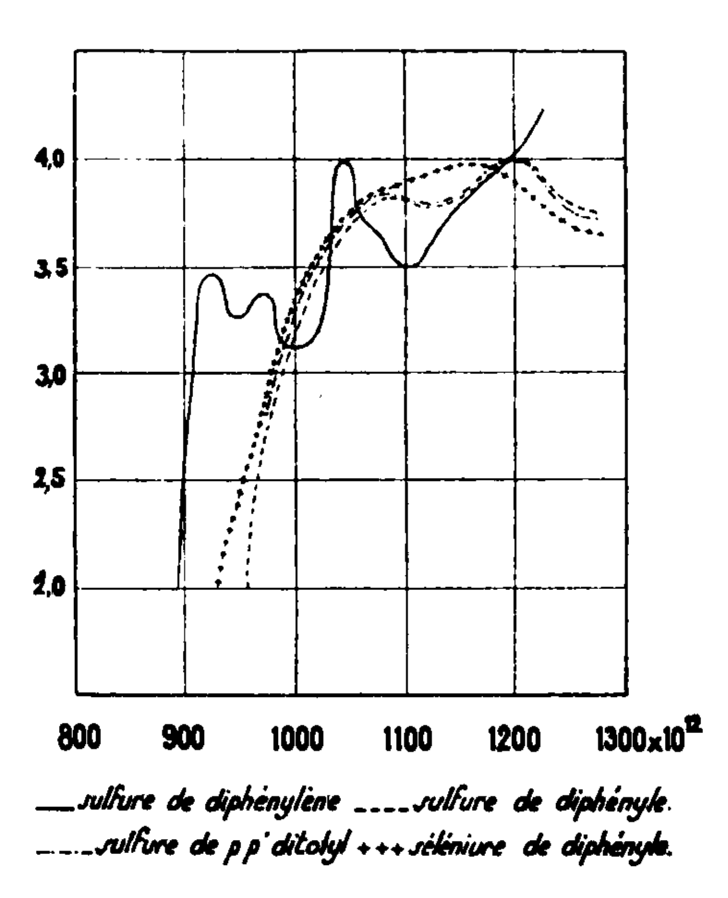
Courbe 2.



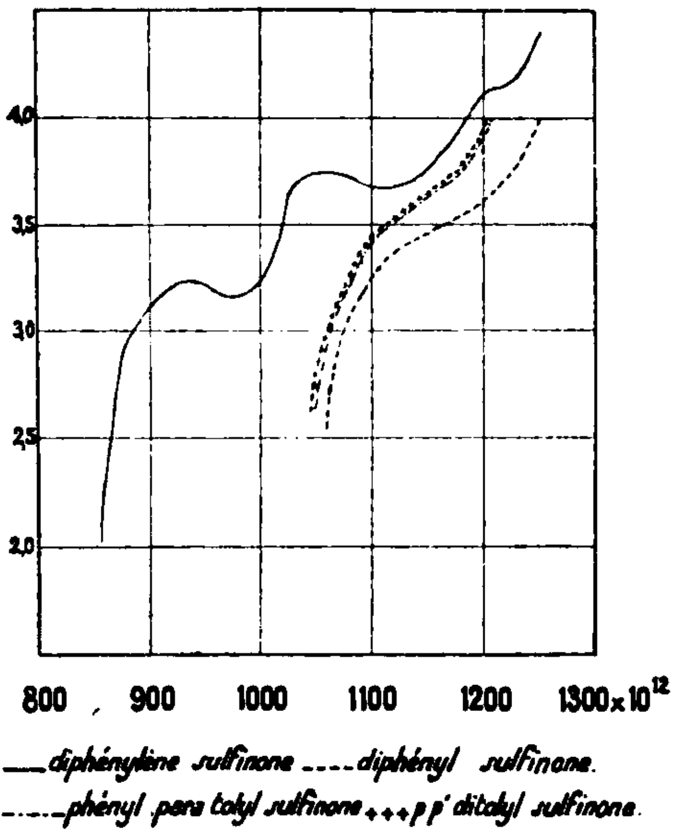
Courbe 3.



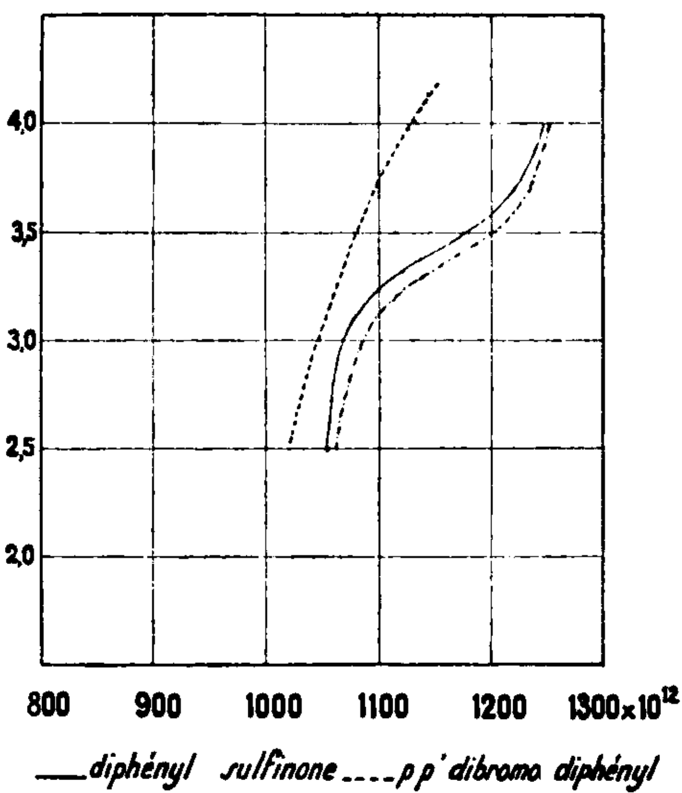
Courbe 4.



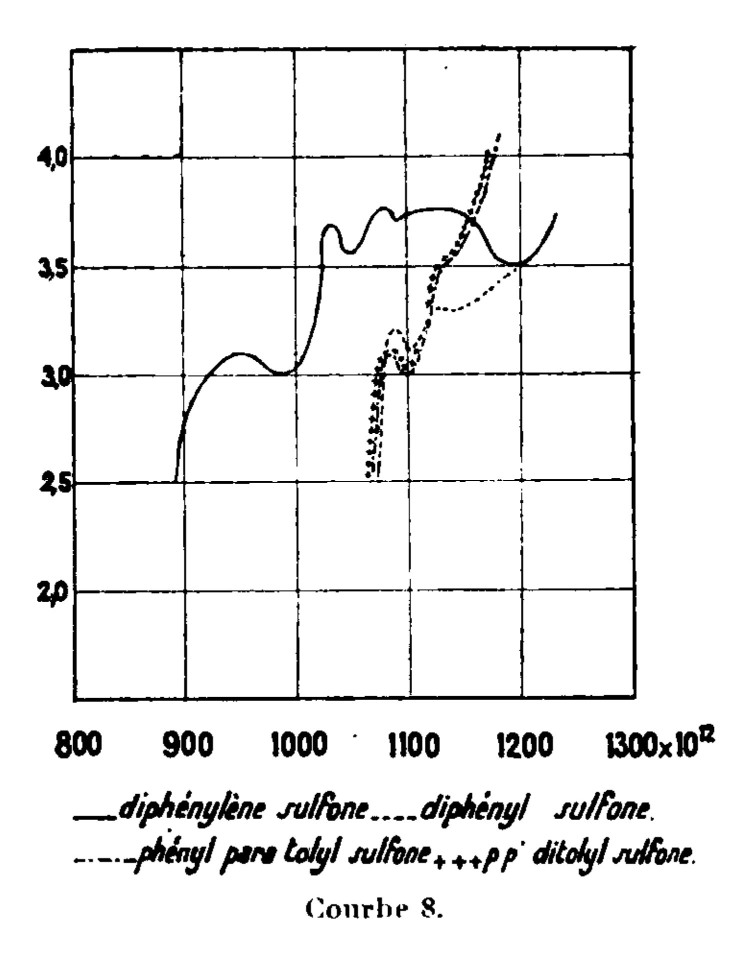
Courbe 5.



Courbe 6.



Courbe 7.



Courbe 8.

IV. Conclusions.

Dans les cas envisagés, la formation du cycle à cinq éléments fait apparaître de nombreuses bandes et apporte un effet bathochrome marqué.

(I) —A— (II) A

Pour les corps de la série I, nous pouvons ranger les chromophores étudiés dans l'ordre décroissant suivant :

Se — Se —; — CO —; — S — S —; — Se —; — S —; — SO —;
SeO; SO^2; CH^2

Le classement n'est plus le même pour la série II, la diphénylène sulfinone, la diphénylène sulfone étant plus colorées que le sulfure de diphényle. Cet ordre n'a rien naturellement d'absolu, car non seulement il y a translation mais déformation des courbes. La cyclisation apporte donc de profondes modifications dans la structure moléculaire (32).

(31) Gibson, Graham et Reid, *J. Chem. Soc.*, 1913, t. 73, p. 1264.
(32) Mme Ramart-Lucas, *Bull. Soc. chim.*, 1933, t. 53, p. 136.

Les modifications apportées par l'introduction d'un ou de deux groupements CH^3 en para du chromophore A sont assez faibles. Les spectres du sulfure de diphényle et du sulfure de *p.p'*-ditolyl-phényl sulfinones sont semblables, ils diffèrent cependant de celui de la diphényl sulfinone. MM. Courtot et Dondelinger (33) en étudiant les bases indaniques ont également montré que l'introduction du groupe méthyle ne changeait pas sensiblement l'allure des spectres.

Signalons l'action bathochrome du brome, cet halogène a par contre un effet hypsochrome dans les colorants azoïques dérivés des amino-bromo-fluorène et amino-bromo-diphénylène sulfure.

Ces divergences ne proviendraient-elles pas des positions différentes des substituants ? nous tenterons de résoudre ce problème dans une prochaine note.

Le groupe -Se-Se a une action chromogénique considérable, par contre si nous comparons les chromophores -SeO- et -SO-, nous voyons que la sulfinone est plus colorée que la séléninone.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de M. Courtot.).

N° 76. — Dosage de quelques phénols par pesée d'aristols; par M. Maurice FRANÇOIS et Mlle Laure SEGUIN.

(9.4.1933.)

On sait que si l'on ajoute à une solution de thymol dans la potasse ou la soude une solution aqueuse d'iode dans l'iodure de potassium, on voit se déposer immédiatement à froid un composé rouge grenat, devenant chamois par dessiccation, qui est connu sous le nom d'aristol et que l'on considère comme le thymol di-iodé. La pesée de cet aristol $C^{20}H^{24}I^2O^2$ a été utilisée avec plus on moins de succès pour le dosage du thymol. Mais il ressort de ce que nous avons exposé dans un précédent Mémoire (1) que le thymol n'est pas seul à former un aristol et que plusieurs phénols en donnent. Nous avons également montré dans ce Mémoire que le rouge de Lautemann, pouvant se produire par action de l'iode sur une solution de phénol ordinaire dans la soude caustique (aussi bien que par action de l'iode sur une solution de phénol dans le carbonate de sodium), était bien un aristol. Ce rouge de Lautemann est l'aristol du phénol ordinaire. On le produit aussi en partant de l'acide salicylique, en raison d'une transformation spontanée préalable de l'acide salicylique en phénol ordinaire. La pesée de ce rouge de Lautemann nous a permis de doser avec beaucoup d'exactitude le phénol ordinaire, l'acide salicylique, les salicylates et un certain nombre de composés facilement transformables en phénol ou acide salicylique, comme l'aspirine, le salol, le salicylate de méthyle.

(33) Courtot et Dondelinger, *Ann. Chimie*, (10), 1925, t. **4**, p. 332.
(1) M. François et L. Seguin, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1931, t. **49**, p. 1222.

Par la suite, nous avons cherché à utiliser la pesée de précipités d'aristols proprement dits pour le dosage de quelques phénols et c'est là l'objet du présent travail.

Mais, nous nous apercevons que notre exposé manquera de clarté si nous n'établissons pas dès le début, par une définition, ce que nous entendons par aristols proprement dits.

C'est qu'en effet, s'il est utile, au point de vue théorique, d'avoir établi que le rouge de Lautemann est un aristol, la signification du mot aristol perd de sa netteté si l'on fait rentrer dans la famille des aristols des corps trop nombreux ou trop variés. Un aristol restant par définition un composé iodé insoluble d'un phénol, produit par action de l'iode sur le phénol en présence d'alcali, on peut distinguer deux groupes dans la famille des aristols : l'un de ces groupes a pour prototype l'aristol du thymol et nous y rangerons l'aristol du carvacrol et les aristols que nous étudierons ici (aristol du gaïacol; aristol du naphtol α; aristol du naphtol β); ce sont les corps de ce groupe que nous nommerons aristols proprement dits; l'autre groupe n'a qu'un seul représentant : l'aristol du phénol ordinaire ou rouge de Lautemann.

Les aristols proprement dits ne se forment qu'en présence d'un alcali caustique. Leur précipitation se fait à froid et elle est instantanée. Leur composition est variée ainsi que leur couleur. L'aristol du phénol ordinaire ou rouge de Lautemann peut se produire en présence d'un alcali carbonaté. La précipitation s'effectue à chaud et se fait lentement. Il était utile de présenter cette distinction dès le début de notre exposé.

Notre effort s'est d'abord porté sur le gaïacol, phénol à multiples usages pharmaceutiques et industriels pour lequel un procédé de dosage serait avantageux. Nous avons ensuite envisagé le dosage du naphtol α et du naphtol β par pesée des aristols correspondants. Mais, si la formation de l'aristol du gaïacol est facile, nous n'avons pendant longtemps pas trouvé de relation satisfaisante entre son poids et celui du gaïacol dont nous étions partis; cela, parce que nous avions des idées fausses sur la composition de cet aristol du gaïacol et que nous pensions qu'il devait contenir deux atomes d'iode pour deux molécules de phénol, comme l'aristol du thymol. Nous n'étions pas plus heureux avec les naphtols α et β. Là encore nous étions influencés par l'idée préconçue que leurs aristols devaient être du même type que l'aristol du thymol et contenir deux atomes d'iode et deux molécules du phénol.

Cependant, à force de peser des précipités d'aristols du gaïacol, du naphtol α et du naphtol β, nous avons fini par observer que le rapport entre le poids de l'aristol obtenu et celui du phénol qui avait servi à le préparer était constant pour un même phénol.

Il devenait dès lors vraisemblable que les aristols du gaïacol, du naphtol α et du naphtol β n'avaient pas la même formule de constitution que l'aristol du thymol, car les écarts constatés étaient trop considérables pour devoir être attribués au fait que ces aristols ne sont pas complètement insolubles, cas d'ailleurs improbable.

L'analyse des aristols préparés dans des conditions bien déterminées devait conduire à la solution de la difficulté.

En analysant l'aristol du gaïacol préparé sans décoloration des eaux-mères par le sulfite de sodium et desséché à froid, nous avons trouvé qu'il contient 44,4 0/0 d'iode, alors que, si sa formule était du même type que celle de l'aristol du thymol, il en contiendrait 51,0 0/0.

L'aristol que nous avons préparé et analysé ne répond donc pas à la composition d'un diiodo-digaïacol :

$$\begin{matrix} HO \\ CH^3O \end{matrix}\!\!>C^6H^2I.IC^6H^2<\!\!\begin{matrix} OH \\ OCH^3 \end{matrix}$$

qui contient théoriquement 51 0/0 d'iode.

L'aristol que nous avons obtenu est moins riche en iode.

Le composé qui présenterait une teneur en iode voisine de 44,4 0/0 est une combinaison de deux molécules de digaïacol diiodé, ci-dessus formulé, avec une molécule de gaïacol, combinaison que l'on peut représenter par la formule :

$$\left[\begin{matrix} HO \\ CH^3O \end{matrix}\!\!>C^6H^2I.IC^6H^2<\!\!\begin{matrix} OH \\ OCH^3 \end{matrix} \right]^2 + C^6H^4<\!\!\begin{matrix} OH \\ OCH^3 \end{matrix}$$

Le poids moléculaire d'un tel composé est 1120 et il renferme théoriquement 45,39 0/0 d'iode.

L'analyse des aristols des naphtols α et β conduit à des conclusions analogues, mais non identiques. Ces aristols contiennent 37 0/0 d'iode, alors que, si leur formule était du type de celle de l'aristol du thymol, ils en contiendraient 47,21 0/0.

Ces aristols ne répondent donc pas à la composition de dinaphtols-diiodés, tels que :

$$C^{10}H^6IO\text{-}OIH^6C^{10}$$

dont la teneur en iode est de 47,21 0/0.

Ils sont moins riches en iode.

Le composé qui aurait une teneur en iode voisine de 37 0/0 est une combinaison d'une molécule de dinaphtol diiodé et d'une mocule de naphtol, telle que :

$$(C^{10}H^6IO\text{-}OIH^6C^{10}) + C^{10}H^8O$$

Une telle combinaison a pour poids moléculaire 682 et renferme théoriquement 37,24 0/0 d'iode.

Certes, nous ne donnons pas comme absolues ces formules de constitution des aristols du gaïacol, du naphtol α et du naphtol β. Nous savons en particulier que ces formules heurtent une idée généralement admise qui veut qu'un aristol ne contienne plus de fonction phénol. D'ailleurs, nous ferons remarquer que nous faisons de l'analyse chimique et non de la chimie organique. Nous émettons une hypothèse sur la constitution de ces aristols; mais,

nous énonçons un fait positif quand nous disons qu'à un poids donné d'aristoi préparé dans des conditions déterminées, correspond un certain poids de phénol. Ce sont ces formules que nous utiliserons pour servir de base à nos calculs dans ce travail.

Il saute aux yeux que si l'on veut doser certains phénols par la pesée des aristols qu'ils produisent, il faudra préparer ceux-ci dans des conditions bien déterminées. Ces conditions déterminées devront être celles qui ont servi à la précipitation des aristols dont on a déterminé précédemment la teneur en iode (iode 44,4 0/0 et 37 0/0). Or, ces aristols ont été obtenus en pratiquant la précipitation en présence d'un excès très notable d'iode libre et en maintenant cet excès jusqu'à la fin des lavages. Dans les dosages du phénol et de l'acide salicylique par pesée du rouge de Lautemann, nous avons toujours fait disparaître l'iode libre des liqueurs où s'était effectuée la précipitation par addition de solution de sulfite neutre de sodium, sans modifier en rien la composition du précipité. Pareil traitement ne saurait être appliqué aux aristols que nous étudions. Sous l'influence un peu prolongée du sulfite neutre de sodium et, plus encore, du bisulfite, on leur voit perdre en partie leur coloration, ce qui doit correspondre à un changement de composition et nous sommes persuadés que les sulfites alcalins enlèvent de l'iode aux aristols que nous obtenons et tendent à produire, par un contact prolongé, des diphénols non iodés. Or, il est impossible de limiter la quantité de sulfite à ce qui est strictement nécessaire, son action n'étant pas instantanée. Nous ne faisons donc pas disparaître l'iode des eaux-mères; les lavages l'entraînent parfaitement. Dans le même but de ne pas altérer leur composition, nous faisons la dessiccation des aristols à basse température. Enfin, nous assurons l'insolubilité de ces aristols en les précipitant au sein d'une solution riche en sulfate de sodium.

La difficulté de ces dosages, la seule, consiste à bien laver les précipités pour les débarrasser des sels minéraux solubles abondants et à les dessécher à une température convenable, suffisante pour les débarrasser de toute eau d'interposition, insuffisante pour leur faire perdre de l'iode.

Dans la plupart de nos expériences, nous avons recueilli nos précipités sur des doubles filtres équilibrés et c'est cette manière de faire que nous indiquerons généralement. Plus récemment, nous avons utilisé des filtres en verre poreux d'Iéna.

Nous ne craignons pas de rappeler ici quelques principes relatifs au lavage des précipités; ils sont généralement méconnus. Lorsque les précipités sont denses et se séparent assez facilement de leur eau-mère, on les lave par décantation avant de les faire passer sur les filtres; il est de règle de ne faire passer les précipités sur les filtres qu'après quatre lavages par décantation. Nos aristols sont des précipités très volumineux ne se séparant pas des eaux-mères; on ne peut les laver par décantation, il faut les laver sur les filtres. Mais il convient de s'entendre sur ce que doivent être ces lavages sur filtres.

Le précipité étant tout entier rassemblé sur les filtres, on laisse ceux-ci s'égoutter complètement. Lorsqu'il ne s'écoule plus rien de la douille de l'entonnoir, on remplit les filtres d'eau distillée, non par un jet de piss tte qui projetterait le précipité, mais en versant doucement l'eau distillée au moyen d'une fiole. On attend qu'il ne s'écoule plus rien de la douille de l'entonnoir; c'est le premier lavage. On fait huit lavages semblables, et il est avantageux de conduire trois ou quatre dosages à la fois.

La dessiccation ne demande pas moins de précautions. Faite à l'air libre à la température ordinaire, elle exige trop de temps. Au contraire, elle se fait relativement vite et sans perte sensible d'iode à une température voisine de 30°, si l'air se renouvelle autour des filtres. Nous avons employé et nous conseillons l'usage d'une étuve à culture réglée à 30-32°.

DOSAGE DU GAIACOL

Ce dosage porte sur du gaïacol cristallisé.

Dans une fiole conique de 250 cm³, on introduit 125 cm³ d'une solution de sulfate de sodium cristallisé à 200 grammes par litre (soit 25 grammes de sulfate de sodium cristallisé) et 30 cm³ de solution d'iode forte (2).

D'autre part, une prise d'essai du gaïacol à examiner, voisine de 0,300 g., est pesée dans une toute petite fiole conique tarée. On la dissout en y ajoutant 5 cm³ de glycérine et chauffant à 50° pendant une minute en agitant. A cette solution, on ajoute un mélange fait à l'avance de 2 cm³ de lessive de soude et de 18 cm³ d'eau.

Ces dispositions étant prises, on verse rapidement la dissolution glycérinée de gaïacol dans la solution iodée et rince la petite fiole avec 20 cm³ d'eau.

Il se produit immédiatement un précipité brun d'aristol du gaïacol et la liqueur reste fortement colorée en brun par un excès d'iode.

Après une heure de repos, on fait passer le liquide qui surnage le dépôt sur un double filtre équilibré, formé de filtres de 12 centimètres de diamètre, puis ensuite le précipité et procède à huit lavages au moins de ce précipité sur les filtres, étant entendu que les filtres ne doivent être remplis d'eau de lavage que lorsqu'ils se sont vidés complètement.

Il ne faut pas oublier en effet que, dans le cas présent, le lavage a à entraîner de grandes quantités de sels, dont 25 g. de sulfate de sodium et environ 4 g. d'iodure de potassium.

Les filtres ayant été numérotés au crayon lors de leur passage sur la balance, on les dépose gorgés d'eau sur des doubles de papier à filtrer. Quand ils ont cédé à ceux-ci la plus grande partie de leur eau, on les pose sur des doubles de papier à filtrer sec et on introduit le tout dans l'étuve réglée à 30-32° et traversée par un léger déplacement d'air de bas en haut.

(2) La solution d'iode forte comprend : Iode 12,70 g. — Iodure de potassium, 20 g. — Eau q. s. pour 100 cm³.

Après 48 heures, on peut faire les premières pesées et après quatre jours, la dessiccation est complète sans que les aristols aient été altérés, car ils supportent bien 30 et 35°.

Si l'on admet que l'aristol obtenu a la composition que nous avons donnée plus haut, on obtient le poids du gaïacol en multipliant le poids de l'aristol par le rapport 620 : 1120 (3), c'est-à-dire par le coefficient 0,5535.

Vérification. — Prise d'essai en gaïacol cristallisé pur : 0,3243 g. Aristol obtenu : 0,5817 g. Coefficient : 0,5535. Gaïacol trouvé dans la prise d'essai : 0,3236 g. Gaïacol pur trouvé 0/0 : 99,78.

DOSAGE DU CARBONATE DE GAIACOL

Le carbonate de gaïacol ne semblait devoir se prêter ni à une caractérisation ni à un dosage en raison de sa grande stabilité. Comme on le sait, c'est un composé incolore, cristallisé, de formule :

$$CO<\begin{matrix}OC^6H^4.OCH^3\\OC^6H^4.OCH^3\end{matrix}$$

qui ne régénère le gaïacol que par une ébullition extrêmement prolongée avec la soude.

Cependant, il a été possible, après uu travail soutenu, d'établir des méthodes de caractérisation et une méthode de dosage.

Dans les réactions colorées, le carbonate de gaïacol se comporte comme le gaïacol lui-même. Quand on en chauffe 5 centigrammes environ avec 10 centigrammes d'anhydride phtalique et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré, on obtient une masse rouge foncé qui se dissout en rouge violet dans l'ammoniaque diluée. Il se comporte aussi comme le gaïacol quand on le soumet à froid à l'action du chloroforme et de la pastille de potasse. (Voir notre Mémoire du *Bulletin* [4], t. **47**, p. 680; 1930.) La pastille se colore en rouge foncé et la coloration gagne le chloroforme. Enfin, si l'on chauffe au bain de sable, un mélange de 1 gramme de carbonate de gaïacol et de 1 gramme de poudre de zinc dans une petite cornue que l'on fait soi-même extemporanément en étirant le tube à essai qui contient le mélange et courbant la partie étirée, il distille quelques gouttes d'un liquide huileux qui présente l'odeur et toutes les propriétés du gaïacol.

Le carbonate de gaïacol peut donc être facilement caractérisé, comme nous venons de l'indiquer : mais il est évident que le dosage, par pesée de l'aristol du gaïacol, ne pourra se faire que si l'on trouve une réaction qui le décompose lacilement et complètement en mettant le gaïacol à nu.

Après bien des tentatives, nous nous sommes appuyés sur une réaction connue, mais peu employée. Le carbonate de gaïacol est décomposé par l'ammoniaque concentrée avec formation d'urée et

(3) 620 est le poids de cinq molécules de gaïacol, le gaïacol ayant pour poids moléculaire 124 et 1120 est le poids moléculaire de l'aristol.

de gaïacol; le gaiacol reste dissous dans l'ammoniaque avec laquelle il forme une combinaison instable. Si on expose à l'air le produit de la réaction, le gaz ammoniac se volatilise et le gaïacol apparaît sous forme de gouttelettes huileuses. Toutefois, le produit de la réaction ne présente pas encore nettement les qualités requises pour une précipitation de gaïacol à l'état d'aristol; car il ne faut pas songer à ajouter de la soude et de l'iode à ce liquide encore ammoniacal; il se produirait de l'iodure d'azote qui souillerait l'aristol et qui détone avec la plus grande facilité.

Nous avons choisi le mode opératoire suivant :

TECHNIQUE. — Peser avec précision 0,250 g. du carbonate de gaïacol finement pulvérisé, les introduire dans une petite fiole conique de 60 cm³, ajouter 5 cm³ d'ammoniaque concentrée et 5 cm³ d'alcool à 95°, boucher et abandonner pendant trois jours pleins, en agitant toutefois de temps à autre pendant les premières heures, car la dissolution du carbonate de gaïacol n'est pas immédiate. Après les trois jours, transvaser le liquide dans un cristallisoir de Bohême de 70 millimètres de diamètre, ajouter 2 cm³ de lessive de soude (4) et rincer la petite fiole par deux fois avec 2,5 cm³ d'alcool à 95° que l'on ajoute au liquide du cristallisoir. Abandonner celui-ci dans une cloche garnie d'acide sulfurique pendant quatre heures ou plus exactement jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus nettement d'odeur ammoniacale.

L'ammoniaque ayant disparu, on retrouve, à côté d'urée, de belles aiguilles de gaïacolate de sodium de plusieurs centimètres de longueur et il reste un peu d'alcool.

Introduire dans une fiole conique de 250 cm³, 125 cm³ de la solution de sulfate de sodium cristallisé à 200 g. par litre, soit 25 g. de sulfate de sodium, puis 30 cm³ de la solution forte d'iode. D'autre part, dissoudre dans l'eau le contenu très soluble du cristallisoir et le faire passer, en s'aidant d'un entonnoir, dans la fiole conique de 250 cm³ contenant le liquide iodé. Faire le lavage du cristallisoir.

On obtient un abondant précipité d'aristol du gaïacol et on poursuit l'analyse comme pour le gaïacol lui-même.

Pour le calcul, on remarquera que la molécule d'aristol du gaïacol, qui pèse 1120, groupe cinq molécules de gaïacol, en sorte qu'il faut deux molécules et demi de carbonate de gaïacol, soit 685 de carbonate de gaïacol, pour fournir une molécule d'aristol du gaïacol.

Autrement dit :

685 de carbonate de gaïcol fournissent 1120 d'aristol.

Réciproquement :

A 1120 d'aristol, correspondent 685 de carbonate de gaïacol.

(4) Pour tous ces dosages, il est indispensable d'employer de la lessive de soude récente ayant la densité indiquée par le Codex (1,332) et de la mesurer exactement. C'est en effet la quantité d'alcali qui commande la réaction. La lessive de potasse ne saurait remplacer la lessive de soude.

En possession du poids d'aristol, on obtiendra le poids du carbonate de gaïacol en multipliant l'aristol par le rapport 685 : 1120, c'est-à-dire par le coefficient 0,6116.

Vérification. — Prise d'essai en carbonate de gaïacol pur : 0,2426 g. — Aristol obtenu : 0,3984 g. — Coefficient : 0,6116 — Carbonate de gaïacol trouvé : 0,2436 g. — Carbonate de gaïacol retrouvé 0/0 : 100,41.

DOSAGE DU NAPHTOL α

Nous dosons le naphtol α par pesée de l'aristol correspondant. La technique se rapproche donc beaucoup de celle que nous avons employée pour le gaïacol ; mais il n'est pas besoin d'employer la glycérine pour dissoudre ce phénol. En plus, le coefficient à employer pour transformer l'aristol en naphtol est différent et en rapport avec la composition que nous avons attribuée aux aristols des naphtols.

TECHNIQUE. — Dans une fiole conique de 250 cm³, on introduit 125 cm³ de la solution de sulfate de sodium cristallisé à 200 g. par litre, soit 25 g. de sulfate de sodium, puis 30 cm³ de la solution d'iode forte.

Dans une fiole plus petite, on pèse la prise d'essai de naphtol : qui doit être voisine de 0,300 g. et on dissout le naphtol à froid par addition de 50 cm³ d'eau et de 2 cm³ de lessive de soude.

On fait tomber la solution de naphtol dans la solution iodée, lave la petite fiole et ajoute le produit de ces lavages à la masse principale.

Il s'est produit immédiatement un précipité très volumineux d'un aristol de couleur violet-noir et la liqueur surnageante reste colorée en brun par l'iode. S'il n'en était pas ainsi, en raison d'une prise d'essai trop forte, on devrait recommencer l'opération en augmentant la quantité de la solution d'iode, ou mieux, en diminuant la prise d'essai.

Evitant l'emploi de sulfite neutre de sodium, on fait passer la liqueur limpide d'abord, le précipité d'aristol ensuite sur deux filtres équilibrés préparés avec des filtres de 12 centimètres de diamètre et lave 8 fois le précipité sur les filtres avec de l'eau distillée.

Les filtres égouttés sont déposés sur des doubles de papier à filtrer que l'on renouvelle, puis séchés dans une étuve réglée à 30-32°.

L'aristol séché est pesé.

Pour trouver le naphtol α, on multiplie le poids de l'aristol par le rapport 432 : 682, c'est-à-dire par le coefficient 0,6334. — 432 étant le poids de trois molécules de naphtol dont le poids moléculaire est 144 et 682 étant le poids moléculaire de l'aristol du naphtol.

Vérification. — Prise d'essai en naphtol α pur : 0,3660 g. — Aristol obtenu : 0,5774 g. — Coefficient : 0,6334. — Naphtol α trouvé pour la prise d'essai : 0,3657 g. — Naphtol α trouvé 0/0 : 99,91.

DOSAGE DU NAPHTOL β

Le naphtol β donnant un aristol de même composition que le naphtol α, il est dosé de la même façon que celui-ci et il n'y a pas lieu de répéter la technique à suivre.

Le coefficient à employer pour transformer l'aristol en naphtol β est encore 0,6334, mais l'aristol formé n'est pas noir; il est de couleur chamois foncé.

Vérification. — Prise d'essai en naphtol β pur : 0,3010 g. — Aristol obtenu : 0,4795 g. — Coefficient : 0,6334. — Naphtol β trouvé pour la prise d'essai : 0,3037 g. — Naphtol β trouvé 0/0 : 100,89.

DOSAGE DU BENZONAPHTOL

Nous avons envisagé un dosage du benzonaphtol ou benzoate de naphtol β par pesée de l'aristol du naphtol. Il est évident que l'on ne peut agir directement sur cet éther de phénol qui est fort stable et insoluble dans l'eau et qu'il faut d'abord le saponifier de façon à le transformer par une saponification alcoolique, seule efficace, en naphtol β et benzoate de sodium. Mais il est manifeste qu'une fois cette saponification faite, on a entre les mains une solution contenant tout le naphtol β du benzonaphtol et se prêtant bien à une précipitation de ce naphtol β à l'état d'aristol, puisque l'acide benzoïque, qui ne possède pas de fonction phénol, est inerte vis-à-vis de l'iode.

En un mot, après la saponification, le dosage du benzonaphtol revient à un dosage de naphtol β et doit forcément donner des résultats tout aussi exacts. Toutefois, il y a lieu de faire remarquer que l'exactitude du dosage dépend essentiellement de la façon dont a été conduite la saponification, qui doit être complète.

Cette saponification étant une chose assez pénible, nous avons pensé qu'il convenait de la faire sur une prise d'essai assez forte pour permettre plusieurs dosages, quatre par exemple, et de la conduire de telle façon que chaque portion destinée à un dosage de naphtol β contienne une quantité de soude libre correspondant à 2 cm³ de lessive de soude qui est, comme on l'a vu précédemment, la quantité qui convient pour la précipitation de l'aristol.

TECHNIQUE

a) *Saponification.* — Nous pesons dans une fiole conique de 125 cm³ une prise d'essai de 2 g. de benzonaphtol, destinée à quatre dosages. Nous y ajoutons 8 cm³ de lessive de soude et 8 cm³ d'alcool à 95° et, après avoir agité légèrement par un petit mouvement circulaire, nous abandonnons la fiole au repos pendant 24 heures. Pendant ce temps, le mélange, où apparaissait le benzonaphtol insoluble, se transforme en un liquide épais transparent et il se produit un commencement de saponification. Pour achever celle-ci, la fiole est portée sur un B.-M., reliée à un réfrigérant à reflux et chauffée 2 heures (au minimum). La saponification est alors complète.

Après refroidissement, on ajoute 100 cm^3 d'eau environ et, en s'aidant d'un entonnoir, on fait passer le produit de la saponification dans une fiole jaugée de 200 cm^3. On complète au trait et rend homogène.

La précipitation de l'aristoi sera faite sur 50 cm^3 de cette liqueur, qui représentent 0,500 g. de benzonaphtol et on fera trois précipitations d'aristol pour avoir trois résultats numériques, car les filtrations et les lavages ne demandent pas plus de soins que pour un.

L'alcool qui persiste dans le produit de la saponification n'est pas une gêne, car, dans les conditions du dosage, où l'on reste toujours en excès d'iode, il n'apparaît jamais trace d'iodoforme.

b) *Précipitation.* — Dès lors, comme pour les autres précipitations d'aristol, introduire dans une fiole conique de 250 cm^3, 125 cm^3 de la solution de sulfate de sodium cristallisé, soit 25 g. de sulfate de sodium, puis 30 cm^3 de la solution d'iode forte. Mélanger. Faire écouler dans cette solution iodée 50 cm^3 du liquide de saponification mesurés avec une pipette.

On a aussitôt un précipité d'aristol que l'on recueille sur un double filtre équilibré, lave, comme il a été dit pour le napbtoi β, séche à 30-32° et pèse.

c) *Calcul.* — Le benzonaphtol $C^6H^5.CO^2.C^{10}H^7$ a pour poids moléculaire 248.

Cette molécule contient 144 de naphtol β et fournit 227,33 d'aristol du naphtol β.

En possession du poids d'aristol produit, on peut transformer cet aristol en benzonaphtol en en multipliant le poids par le rapport 248 : 227,33, c'est-à-dire par le coefficient 1,0909.

Vérification (5). — Prise d'essai en benzonaphtol pur : 0,6348 g. — Aristol trouvé : 0,581 g. — Coefficient : 1,0909. — Benzonaphtol trouvé pour la prise d'essai : 0,6338 g. — Benzonaphtol trouvé 0/0, 99,84.

DOSAGE DU BÉTOL

Nous avons été tentés d'établir un procédé de dosage du bétoi ou salicylate de naphtol β. Cet éther du naphtol β offre cette particularité qu'après saponification, il donnera une molécule de naphtol β susceptible d'être précipitée à l'état d'aristol du naphtol β et une molécule d'acide salicylique susceptible d'être précipitée à l'état de rouge de Lautemann.

En théorie, on pourra donc apprécier la pureté d'un échantillon de bétol par la quantité d'aristol du naphtol β qu'il fournit, c'est-à-dire par sa teneur en naphtol β et par la quantité de rouge de Lautemann qu'il donne, c'est-à-dire par sa teneur en acide salicylique.

Mais, jusqu'ici, il nous a été impossible d'obtenir du rouge de Lautemann pur en présence de naphtol et de l'aristol du naphtol β pur en présence d'acide salicylique. On ne pourra donc arriver à

(5) Nous ferons remarquer ici que beaucoup d'échantillons de benzonaphtol du commerce ne présentent pas le point de fusion théorique (110°) et que ceux-là ne donnent pas des chiffres corrects au dosage.

un résultat satisfaisant qu'en séparant nettement le naphtol et l'acide salicylique dans le produit de saponification avant de précipiter l'un à l'état d'aristol, l'autre à l'état de rouge de Lautemann et nous n'entrevoyons pas d'autre mode de séparation que l'action des dissolvants neutres.

De toute façon, l'essai se présente comme délicat.

Il conviendra d'abord de faire une saponification très complète de cet éther du phénol par la soude alcoolique et d'obtenir un produit de saponification peu volumineux, de façon à n'avoir à épuiser qu'un faible volume de solution aqueuse.

En traitant le produit de saponification par l'acide sulfurique dilué, on mettra en liberté le naphtol β et l'acide salicylique. En ajoutant alors du carbonate de sodium en excès, on fera passer l'acide salicylique à l'état de salicylate de sodium insoluble dans les dissolvants neutres, sans modifier l'état du naphtol qui restera soluble dans ces dissolvants.

Un épuisement soigné dans une ampoule à décantation, par un dissolvant neutre approprié, enlèvera tout le naphtol β. Après évaporation du dissolvant, on le retrouvera sensiblement pur, en tous les cas sous une forme apte à la dissolution dans la lessive de soude et à la précipitation à l'état d'aristol.

Le liquide aqueux épuisé contiendra tout l'acide salicylique sous forme de salicylate de sodium mélangé à un excès de carbonate neutre de sodium, c'est-à-dire sous une forme particulièrement propre à la précipitation à l'état de rouge de Lautemann suivant la technique indiquée par M. Bougault.

TECHNIQUE

a) *Saponification.* — On opère sensiblement comme pour le benzonaphtol, mais en forçant un peu la dose de lessive de soude, ce qui n'a pas d'inconvénient puisque le liquide de saponification ne servira pas directement à la précipitation de l'aristol du naphtol β ou à celle du rouge de Lautemann. Dès lors, on pèse dans une fiole conique de 125 cm^3 une prise d'essai de bétol de 2 g., pouvant servir à quatre précipitations d'aristol ou de rouge de Lautemann. On ajoute 12 cm^3 de lessive de soude et 16 cm^3 d'alcool à 95°. Après mélange sommaire, on abandonne la fiole à elle-même pendant 24 heures. Le mélange, d'abord hétérogène, se transforme en un liquide épais transparent, en même temps qu'il se produit un commencement de saponification. On achève cette saponification en portant la fiole sur un B.-M., la reliant à un réfrigérant à reflux et chauffant 2 heures au minimum, le B.-M. maintenu bien bouillant. La saponification est alors complète.

b) *Epuisement.* — Au liquide de saponification, dont le volume est d'environ 30 cm^3 et qui contient un peu d'alcool, on ajoute un fragment de papier de tournesol et 80 cm^3 d'acide sulfurique dilué à 100 g. de SO^4H^2 par litre ou 80 cm^3 d'acide sulfurique normal. Après avoir constaté que le liquide est nettement acide, on ajoute 30 cm^3 d'une solution de carbonate neutre de sodium cristallisé à 200 g. par litre en opérant avec précaution et surveillant le déga-

gement de gaz carbonique. On s'assure que le liquide est nettement alcalin. On transvase dans une ampoule à décantation de 250 cm³ et épuise trois fois par 25 cm³ de benzine chaque fois. Les benzines d'épuisement réunies et filtrées sont soumises à l'évaporation spontanée dans un cristallisoir de Bohême taré, qui sera un cristallisoir à bec de 50 à 60 cm³ de capacité.

Le naphtol β qui constitue le résidu est pesé par acquit de conscience.

c) *Précipitation à l'état d'aristol.* — On ajoute au naphtol β contenu dans le cristallisoir et destiné à quatre précipitations d'aristol, 8 cm³ de lessive de soude et 20 cm³ d'eau environ. Au moyen d'un entonnoir, on fait passer cette solution dans une fiole jaugée de 200 cm³; on complète au trait et agite. On prélève de ce liquide 50 cm³ que l'on fait couler dans le mélange préparé d'avance, dans une fiole conique de 250 cm³, de 125 cm³ de solution de sulfate de sodium cristallisé à 200 g. par litre et de 30 cm³ de la solution d'iode forte. L'aristol produit est recueilli sur double filtre équilibré, lavé, séché à 30-32° et pesé.

d) *Précipitation à l'état de rouge de Lautemann.* — Le liquide aqueux qui a été épuisé par la benzine contient tout le salicylate de sodium avec un peu d'alcool et de benzine. Il convient ici d'éliminer l'alcool qui ne donne pas d'iodoforme dans les précipitations d'aristol, mais en donne dans les précipitations de rouge de Lautemann où l'on est, au début, en liqueur alcaline. Pour y arriver, on fera passer le liquide dans une grande capsule grossièrement tarée et le chauffera au B.-M. jusqu'à réduction de moitié. Le liquide privé d'alcool est transvasé dans une fiole jaugée de 200 cm³ que l'on achève de remplir avec de l'eau distillée. On en fait plusieurs prélèvements de 50 cm³ pour servir à autant de précipitations de rouge de Lautemann suivant la technique que nous avons indiquée pour l'acide salicylique (6).

Le salicylate de naphtol a pour formule :

$$OH.C^6H^4.CO^2.C^{10}H^7$$

Son poids moléculaire est 264.

La molécule fournit 144 de naphtol β et 138 d'acide salicylique.

C'est là la base des calculs.

Remarque. — L'analyse conduite comme il vient d'être dit devient une opération très longue et on peut la simplifier en attribuant à un seul des composants du bétol de l'importance et en négligeant l'antre.

En effet, après que l'on a constaté que l'évaporation de la benzine a laissé un résidu de naphtol β (dont il est loisible de vérifier les réactions) et que la pesée de ce résidu donne un chiffre approchant du chiffre théorique, on s'est démontré à soi-même que l'échantillon examiné est bien du bétol. Il devient superflu de doser le naphtol β par pesée de son aristol et l'on peut porter toute son attention sur la précipitation et la pesée du rouge de Lautemann

(6) M. François et L. Seguin, *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), t. 49, p. 1222.

qui indiquera la teneur de l'échantillon en acide saiicylique combiné et conduira à un pourcentage en bétol.

La pesée du ronge de Lautemann est ehoisie de préférence à la pesée de l'aristol, parce que le dosage de l'acide salicylique sous cette forme est plus facile et plus précis que celui du naphtol.

Cette manière de procéder a été utilisée dans l'analyse dont nous reproduisons les chiffres dans notre vérification de la méthode.

A 344 de rouge de Lautemann correspondent 264 de salicylate de naphtol.

On obtiendra donc le salicylate de naphtol ou bétol en multipliant le poids dn ronge de Lautemann par le rapport 264 : 344, c'est-à-dire par le coefficient 0,7674.

Vérification. — Dosage basé sur la pesée du rouge de Lautemann seul. — Prise d'essai globale en bétol: 2,000 g. — Prise d'essai effective : 0,500 g. — Rouge de Lautemann obtenu : 0,6555 g. — Coefficient : 0,7674. — Bétol dans la prise d'essai : 0,5030 g. — Bétol pur 0/0, 100,6.

Nous remercions vivement M. le Professeur Delépine, M. le Professeur Lebeau et M. le Professeur Bougault, qui nous ont procuré pour cette étude des échantillons purs.

Conclusion. — Nous avons cherché à doser certains phénols usuels et leurs derivés par pesée des aristols correspondants.

A cet effet, nous avons préparé les aristols du gaïacol, dn naphtol α et du naphtol β en maintenant toujours un excès d'iode libre pendant la précipitation de ces aristols et leur lavage.

Nous avons constaté qu'il existe un rapport constant entre le poids des aristols ainsi produits et le poids des phénols qui leur ont donné naissance, ce qui permet d'employer la pesée des aristols pour le dosage des phénols.

Toutefois, ces aristols n'ont pas la composition attendue. Lenr teneur en iode, tout en étant fixe, n'est pas celle à laquelle on pourrait s'attendre s'ils avaient eu la même constitution que l'aristol du thymol ou dithymol-diiodé. Nous avons établi les formules de constitution de ces aristols.

En partant de ces données, nous avons réussi à établir des procédés de dosage pour le gaïacol, le carbonate de gaïacol, le naphtol α, le naphtol β, le benzonaphtol et le bétol.

Nos méthodes d'analyse sembleront nn peu longues à une époque où on recherche avant tout la rapidité ; mais notre travail constitue nne base susceptible d'être utilisée sous diverses formes en analyse, d'où apparition de méthodes plus rapides.

Il est avantageux de remplacer les filtres équilibrés par des filtres en verre poreux Schott 3G4 de 4 cm de diamètre et de 40 cm³ de contenance.

Cela permet de se contenter de 4 à 5 lavages, chaque lavage se terminant par un essorage.

N° 77. — Etat des composés cellulosiques en solution I. Pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose ;

par M. J. DUCLAUX et Mme A. DOBRY.

(15.4.1933.)

Mesures du pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose dans 13 solvants différents ; les valeurs varient entre des limites très étendues. Etude de la dispersion rotatoire des solutions. Le diagramme de Darmois est en faveur de l'hypothèse d'une déformation des molécules de l'acétate de cellulose sous l'influence du solvant. Cette déformation varie, d'un solvant à l'autre, par son degré et non par sa nature. Tout se passe comme si les solutions contenaient en équilibre deux formes seulement de l'acétate, en proportions variables d'un solvant à l'autre, l'une dextrogyre et l'autre lévogyre.

Les raisons de la solubilité ou de l'insolubilité de la cellulose et de ses dérivés, dans les solvants organiques ou minéraux, sont mal connues. Les principaux éléments à considérer sont :

1° L'état de polymérisation variable des produits cellulosiques.

2° La formation de complexes d'addition entre ces produits et le solvant.

3° L'état des groupes lyophiles du produit cellulosique, ces groupes pouvant, suivant les cas, être libres, ou bloqués par suite de condensations ou associations internes ; nous réunirons ces actions sous le nom de déformations.

4° Dans le cas de solutions salines aqueuses, l'action des sels sur le solvant lui-même et notamment sur son état d'association.

L'hypothèse de la formation de complexes semble actuellement la plus en faveur. Elle est notamment soutenue par Katz et Derksen qui ont étudié par la méthode des rayons X les modifications de structure de la cellulose et de l'acétate de cellulose sous l'action des solutions concentrées de sulfocyanate de lithium (1). Ces modifications se traduisent par l'apparition ou la disparition de certaines taches du diagramme. Mais on ne peut pas conclure de là à la formation d'un complexe, puisque par exemple les diverses formes de la cellulose, qui ont la même composition chimique, n'ont pas le même diagramme. L'hypothèse des déformations rend tout aussi bien compte des effets constatés.

Emploi de la méthode polarimétrique. La méthode polarimétrique a été souvent employée, notamment par Hess, pour l'étude des solutions de cellulose dans les complexes de cuivre et d'ammoniaque ou d'amines. Nous avons pensé que son emploi pouvait être étendu. Darmois et Lowry l'ont employée avec succès pour l'étude et l'isolement des complexes formés par les acides tartrique, malique, etc. Tous ces corps renferment comme la cellulose des groupes OH, et il était probable que les méthodes d'étude qui avaient réussi avec eux réussiraient aussi avec la cellulose.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun travail d'ensemble

(1) KATZ et DERKSEN. *Trav. Chim. Pays-Bas*, 1931, t. 50, p. 736.

sur cette application aux dérivés cellulosiques de la méthode polarimétrique (reposant essentiellement sur la mesure de la dispersion rotatoire). Les pouvoirs rotatoires ont été bien souvent mesurés, mais à titre individuel et le plus souvent pour une seule longueur d'onde.

Dans ce premier travail, nous donnons les résultats de l'étude du pouvoir et de la dispersion rotatoires pour les solutions d'acétate de cellulose dans divers solvants organiques.

La plupart de nos mesures ont été faites sur un acétate de cellulose commercial (Usines du Rhône) contenant environ 53 0/0 d'acide acétique. Les solutions de ce produit tel qu'il est fourni, ne sont pas assez claires pour les mesures polarimétriques, qui doivent être faites sous une épaisseur de liquide assez grande (20 à 40 cm). Nous avons soumis une solution acétonique de cet acétate à la précipitation fractionnée par l'eau. La première fraction entraîne les impuretés et la deuxième donne des solutions suffisamment claires pour les mesures.

Ces solutions sont toujours un peu jaunes. Aussi n'a-t-il pas été possible d'employer la lumière de l'arc au mercure : si les lectures sont assez faciles pour le jaune et le vert, elles sont impossibles pour la raie indigo très fortement absorbée. Nous avons pris comme source de lumière une lampe Phillips à ruban de tungstène. Les rayons sont dispersés par un monochromateur de Bruhat ; la lumière qui arrive au polarimètre n'est pas monochromatique, mais la largeur de la bande spectrale transmise est assez faible pour que les lectures ne soient pas troublées.

Les solutions (centrifugées) sont assez claires pour que les lectures soient possibles depuis le rouge jusqu'au bleu vert (0,50 μ). Plus loin, à 0,47 μ, elles ne sont possibles qu'avec quelques solvants.

En raison de la viscosité des solutions, de la volatilité et de la dilatabilité des solvants, les mesures ne sont possibles que plusieurs heures après le remplissage des tubes. Nous ne les avons considérées comme bonnes que si elles ne changeaient pas par rotation du tube autour de son axe. Dans l'ensemble, les mesures sont rendues pénibles par le manque de lumière, par la diffusion et la dépolarisation d'une partie de cette lumière. Les résultats n'ont pas toute la précision à laquelle on pourrait atteindre avec des solutions ordinaires, et les erreurs moyennes de lecture atteignent 0°,02.

Variation du pouvoir rotatoire avec la concentration. Le premier problème à étudier est la variation du pouvoir rotatoire avec la concentration. Nous avons dissous l'acétate sec dans un certain échantillon d'acétone et dilué avec la même acétone. Celle-ci était pratiquement pure et anhydre.

Le pouvoir rotatoire spécifique, rapporté au décimètre, est le suivant :

Concentration en g. pour 100 cm³	Pouvoir rotatoire [α]		
	Rouge 0,652 μ	Jaune 0,578 μ	Vert 0,512 μ
4,7	4,15	4,78	5,41
2,1	4,13	4,76	5,56
0,325	4,28	5,00	6,00

Pour le rouge et le jaune, les variations, d'allure irrégulière, ne dépassent pas les erreurs possibles, les rotations étant au maximum de 0°,60. Pour le vert, les nombres vont en croissant à mesure que la dilution augmente ; mais les mesures sont pins difficiles pour cette couleur, et cette marche régulière peut être accidentelle, n'étant pas confirmée pour les autres couleurs. Une deuxième série de mesures sur un échantillon différent d'acétate de cellulose a donné, pour les mêmes longueurs d'onde :

Concentration	Rouge	Jaune
10,5	4,2	4,9
3,04	4,4	5,6
0,73	4,6	5,1

lei encore, bien que les chiffres soient encore en général croissants à mesure que la concentration diminue, les variations ne sont pas nettement supérieures aux erreurs possibles, qui atteignent 0°3. On peut donc admettre que le pouvoir rotatoire est, en première approximation du moins, indépendant de la dilution entre les limites de 10 et 0,5 0/0. En tout cas les mesures faites autour d'une concentration de 2 à 3 0/0 sont parfaitement comparables à l'ordre d'approximation réalisable.

Influence du solvant. Il est connu que le pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose, comme celui de tous les composés cellulosiques, varie avec le solvant. Mais le nombre des solvants employés jusqu'ici est petit. Nous avons étendu les mesures à 13 solvants organiques, de fonctions chimiques aussi variées que possible. Les résultats sont les suivants :

	[α]	
	λ = 0,470	λ = 0,650
Acétonitrile	+ 22,1	+ 11,5
Acide acétique	+ 13,2	+ 8,0
Nitrométhane	+ 7,9	+ 5,0
Diacétate de glycérine	+ 7,6	5,1
Acétone	+ 7,7	4,4
Formiate d'éthyle (10 0/0 d'alcool éthylique)	+ 4,1	+ 2,9
Cyclohexanone	— 1,6	+ 0,2
Acétylacétone (10 0/0 d'alcool éthylique)	— 15,4	— 5,7
Tétrachloréthane (15 0/0 d'alcool éthylique)	— 17,2	— 6,7
Dioxane	— 19,0	— 7,6
Aldéhyde salicylique (3,5 0/0 d'alcool éthylique)	— 26,8	— 10,5
Pyrrol	— 36,6	— 15,7
Pyridine	— 48,7	— 21,2

Il est évident, d'après ces nombres, que le pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose peut prendre une valeur quelconque positive ou négative entre des limites étendues.

Le tableau ne met pas en évidence une relation entre le pouvoir rotatoire et les propriétés du solvant.

Dispersion rotatoire. La dispersion rotatoire est généralement normale ; cependant pour la cyclohexanone, qui donne une rotation très faible, le pouvoir rotatoire change de signe entre le rouge et le bleu. On sait que ce changement se produit souvent dans les mélanges de deux corps ayant une dispersion rotatoire différente.

On peut donc essayer de l'interpréter ici de la même manière et de généraliser cette interprétation aux autres solvants.

Le meilleur moyen de savoir si elle est correcte consiste à tracer le diagramme de Darmois. Ce diagramme s'obtient en portant (*fig.* 1) sur deux ordonnées correspondant chacune à une longueur d'onde (ici 0,47 μ et 0,65 μ) des longueurs proportionnelles aux pouvoirs rotatoires de toutes les solutions pour ces deux longueurs d'onde, et en joignant deux à deux par une ligne droite les points relatifs à une même solution. Ainsi les deux points P_1 et P_2 sont relatifs à une même solution dans l'acétonitrile.

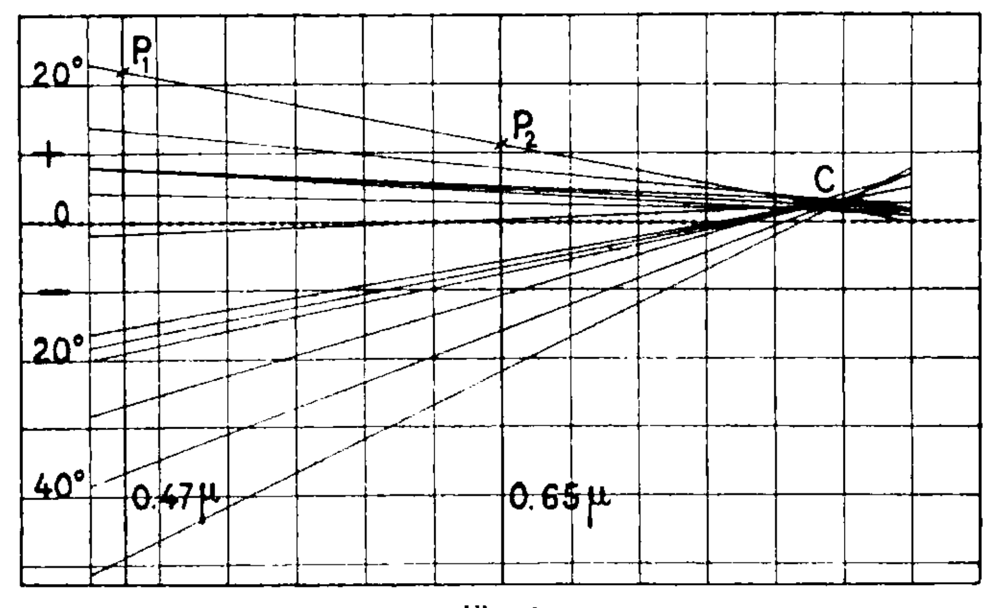


Fig. 1.

Toutes les droites passent très près d'un même point C. Les écarts ne sont pas supérieurs aux erreurs possibles ; ainsi nous pouvons admettre que les 13 droites sont concourantes en ce point C.

Interprétation des résultats. Deux théories sont en présence. Ou bien les variations du pouvoir rotatoire avec le solvant sont dues à une combinaison chimique ; ou bien la molécule de l'acétate de cellulose est déformée par le solvant.

Cette dernière explication rend parfaitement compte des faits, si l'on admet que tous les solvants font subir à l'acétate le même genre de déformation, le degré de déformation seul (ou la proportion de molécules déformées) variant d'un solvant à l'autre. D'une façon générale, la déformation change à la fois le pouvoir rotatoire et la dispersion. Pour aller plus loin nous avons le choix entre deux hypothèses. Si la déformation est un phénomène *discontinu*, il n'y a dans les solutions que deux espèces de molécules, les déformées et les non-déformées ; et les diverses solutions contiennent, en proportions variables, ces deux espèces de molécules. On sait que dans ces conditions les droites du diagramme de Darmois doivent être concourantes.

Mais on peut supposer aussi que la déformation est progressive. Dans ce cas, pour que les droites soient concourantes, il faut que

les pouvoirs rotatoires pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 varient, au cours de la déformation, de quantités $\Delta[\alpha_1]$ et $\Delta[\alpha_2]$ dont le rapport restera toujours le même :

$$\frac{\Delta[\alpha_1]}{\Delta[\alpha_2]} = C^{te}$$

Cela revient à dire que 100 molécules partiellement déformées, équivalent à p molécules non déformées et à (100-p) molécules complètement transformées, la valeur de p étant la même pour les deux longueurs d'onde considérées. Cette hypothèse est sans doute correcte, au moins tant qu'on se tient loin des régions d'absorption.

Dans l'un et dans l'autre cas, l'hypothèse de la déformation rend donc très bien compte des faits observés. Au contraire, l'hypothèse d'une combinaison chimique semble difficile à admettre. Chaque combinaison a son pouvoir rotatoire et sa dispersion propres, et celle-ci dépend des deux éléments de la combinaison. Il pourrait bien arriver, pour des solvants de nature chimique et de propriétés optiques voisines, que trois droites soient concourantes, mais il est invraisemblable qu'elles le soient toutes pour 13 solvants différents.

Cependant, la déformation est nécessairement accompagnée d'une certaine association entre le corps déformant et le corps déformé. Si on désigne cette association sous le nom de combinaison chimique, on met tout le monde d'accord. Il n'y a pas ici de vérité absolue. Pour rester sur le terrain des faits, nous pouvons seulement dire ceci : *dans les solutions d'acétate de cellulose, tout se passe comme s'il y avait en équilibre deux formes seulement de l'acétate, l'une dextrogyre et l'autre lévogyre, les proportions étant variables suivant la nature du solvant.*

Paris. Institut de Biologie physico-chimique.

N° 78. — Sur la composition de l'huile de Pignon d'Inde, Jatropha Curcaa L.; par Mlles M.-Th. FRANÇOIS et S. DROIT.

(9.5.1933.)

Une incertitude règne sur la composition chimique de l'huile de *Jatropha Curcas* L. par suite d'une identification insuffisante de la matière première. Les auteurs, disposant de fruits et de graines d'origines géographiques diverses, ont préparé les huiles au laboratoire et peuvent en garantir ainsi l'authenticité. L'huile de *Jatropha Curcas* L. est constituée par un mélange de glycérides des acides stéarique, palmitique, myristique, oléique et linoléique, accompagné d'un complexe résino-stérolique en faible quantité.

Le *Jatropha Curcas* L. (1) appartient à la vaste famille des Euphorbiacées. On place le genre *Jatropha* L. dans la sous-famille des Platylobées, groupe des Crotonoïdées, tribu des Jatrophées.

(1) Appelé encore Médicinier, Pulghère, Purghère, Pignon d'Inde.

C'est une plante qui prospère dans tous les pays tropicaux et subtropicaux quels que soient le climat, l'altitude, le terrain ; elle a de 1 à 4 mètres de hauteur, est très rustique et peut vivre plus de 50 ans. La multiplication se fait aisément par bouture et dans le pays d'origine on plante l'arbuste pour faire des haies et des clotures, ou à Madagascar, comme tuteur vivant du vanillier. Les graines, bien que nombreuses, ne sont pas généralement récoltées : seules les Iles du Cap-Vert en exportent des quantités notables (2). L'huile extraite en Europe fournit un savon dur estimé, sa valeur marchande est équivalente à celle d'une huile d'arachide inférieure.

Historique.

Les premiers chercheurs qui se sont consacrés à l'huile de *Jatropha Curcas* paraissent avoir confondu les graines de cet arbuste avec celles du *Croton Tiglium*. Les deux espèces étaient réunies à cette époque (3) sous les dénominations de « Ricin » ou « Pignon d'Inde » l'une étant le gros Pignon d'Inde ou gros Ricin (*J. Curcas*) l'autre le petit. Les publications anciennes ont d'ailleurs trait exclusivement au principe toxique contenu dans l'huile (4).

C'est seulement à J. Bouis (5), en 1854, que l'on doit les premiers essais d'analyse chimique du produit. Il réussit à isoler un acide solide, blanc, F. 55° qu'il appela « acide isocétique » et un acide liquide dont la composition est analogue à celle de l'acide oléique. En distillant un mélange d'huile de Pulghère et d'alcali, R. de Silva (6) obtient une fraction constituée par un liquide aromatique, distillant de 178° à 180° et qu'il identifie à de l'alcool caprylique. Le travail le plus important est celui de Maillot (7) qui, après une étude chimique assez poussée, admet la composition suivante : 14 à 17 0/0 de glycérides des acides palmitique et myristique, 10 à 15 0/0 de glycérides de l'acide *ricinoléique* et 76 à 78 0/0 de l'acide oléique. Les résultats trouvés par Maillot sont confirmés par Arnaudon et Ubaldini (8), mais Siegel (9) quelques années

(2) J. C. da Silveira. Contribution à l'étude du Pulghère, communication présentée au *Congrès international d'agriculture tropicale*, Paris, juillet 1931.

(3) Lémery, *Dictionnaire universel des drogues simples*, p. 747, Paris, 1757.

(4) Pelletier et Caventou. Essai analytique sur la graine du Médicinier cathartique, *Jatropha Curcas*, *J. d. Pharm.*, 1818, t. **4**, p. 289-291. — Soubeiran, Sur les semences de quelques Euphorbiacées, *J. Pharm.*, 1829, t. **15**, p. 500-519. — F. Cadet de Gassicourt, Dissertation sur les Euphorbiacées, *J. Pharm.*, 1824, t. **10**, p. 170-178.

(5) J. Bouis. Recherches sur l'huile de Médicinier, *C. R.*, 1854, t. **39**, p. 923-927.

(6) R. de Silva. Sur une nouvelle formation de l'alcool octylique *Répert. de Pharm.*, Paris, 1869, t. **25**, p. 268.

(7) Em. Maillot. Etude comparée du Pignon et du Ricin de l'Inde, *Thèse Dipl. Pharm.*, Nancy, 1880.

(8) J. Arnaudon et Ubaldini. J. Curcas et huile qu'il contient, *Mon. Sc. de Quesneville*, Paris, 1893, t. **41-42**, p. 447-449.

(9) A. Siegel. Ueber die Gifstoffe zweier Euphorbiaceen, *Thèse*, Dorpat, 1893.

plus tard, nie la présence de l'acide ricinoléique. Les acides palmitique, myristique et oléique sont accompagnés d'un acide très visqueux se solidifiant au-dessous de $+130°$ auquel l'analyse élémentaire permet d'attribuer la formule $C^{15}H^{28}O^5$ et que l'auteur appelle acide *curcanoléique*. Enfin, O. Klein (10) met en évidence l'existence de 20 0/0 d'acide stéarique, 8 0/0 d'acide palmitique et d'un peu d'acide myristique. Les acides liquides sont en outre constitués par les acides oléique et linoléique ; il signale encore, le premier, une très petite quantité de phytostérol (F. 124-134°).

Se ralliant à l'une ou l'autre des deux écoles un certain nombre de chercheurs (11) établissent la présence ou l'absence d'acides-alcools analogues à l'acide ricinoléique et étudient l'huile de *Jatropha Curcas* sans apporter de conclusion bien originale ni de preuve décisive permettant de prendre parti.

PRINCIPAUX CARACTÈRES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES HUILES DE *Jatropha Curcas*.

Les échantillons d'huile de *Jatropha Curcas* étudiés dans ce travail proviennent de deux origines :

a) *Huiles industrielles :*

b) *Huiles préparées au laboratoire* par épuisement des graines.

A. *Huiles extraites industriellement.* — Deux spécimens d'huile industrielle seulement ont été étudiés :

1° Une huile d'origine portugaise que nous devons à l'obligeance de la Compagnie « Unias Fabril » de Lisbonne, extraite par expression à chaud des graines non décortiquées, comme l'indique l'examen d'un échantillon de tourteau déshuilé qui accompagnait l'envoi d'huile.

Utilisée en savonnerie, cette huile possède une couleur jaune ambrée, une odeur âcre caractéristique, une saveur douceâtre. Elle est assez visqueuse et se différencie de tous les autres échantillons examinés par son acidité et son indice d'acétyle relativement élevés.

(10) O. KLEIN. Ueber das Curcasöl, *Z. angew. Chem.*, 1898, t. **11**, p. 1012-1015.

(11) B. NIEDERSTADT. Ueber Untersuchung verschiedener fetter Oele brasilianischen Pflanzen, *Ber. dtsch. pharm. Ges.*, Berlin, 1902, t. **12**, p. 143-145. — C. SIGALAS. Quelques propriétés physiques de l'huile de Croton, *J. Ph. et Ch.*, Paris, 1903, (6e), t. **18**, p. 208. — J. FELKE. Ueber die Giftstoffe der Samen von J. Curcas, *Landw. Vers. St.*, 1913, t. **82**, p. 427-463. — H. JUMELLE. Huile de Curcas, *Ann. Musée Colon.* Marseille, 1917, t. **5**, p. 58-59. — F. HEIM et RUILLIER. Recherche sur le principe toxique de la graine et l'huile de J. Curcas, *Bull. Off. Colon*, 1919, t. **12**, p. 96-100. — C. GRIMM. Ueber das fette Oel der Samen von J. Curcas, *Z. Oel und Fett-Industrie*, 1921, p. 513-515. — ANONYME. Fixed oil of J. Curcas Seeds, *Bull. Imper. Inst.*, London, 1921, t. **19**, p. 288. — P. AMMANN. Le Pignon d'Inde, *Bull. mens. de l'Ag. Econ. A. O. F.*, 1929, p. 59; *Ann. de la Drogue*, Paris, 1926, n° **50**, p. 8-11. — ANONYME. *The Government Laboratory 4th Report*, Bangkok. Feb., 1929, p. 8-9.

2° Un deuxième échantillon d'huile de *Jatropha Curcas* a été fourni par l'Huilerie de Sainte-Marie de Marseille, mais en si petite quantité que la détermination de quelques caractères seulement a pu être effectuée.

Le tableau suivant résume les différentes déterminations physiques et chimiques que nous avons effectuées sur ces deux échantillons d'huile :

Déterminations physiques.

	Densité $D_{15°}^{15°}$	Indice de réfraction n_D à 15°	Viscosité 35°	Viscosité 100°	Point de congélation	Pouvoir calorifique cal. g.
Portugal........	0,9206	1.4728	0,375	0,0677	— 13°	9.169
Marseille	0,918	—	—	—	—	—

Déterminations chimiques.

	Indice d'acidité	Indice de saponification	Indice d'iode (Hanus)	Indice d'acétyle (E. André)
Portugal........	4,2	190	93	9.6
Marseille	5,5	188	93	6.4

B. *Huiles extraites au laboratoire.* — Plusieurs lots importants de fruits et de graines de *J. Curcas* ont été à notre disposition.

Dans le tableau suivant on trouvera, avec l'indication de leur origine, les résultats d'un certain nombre de mesures effectuées sur chacun d'eux :

Provenance des graines	Poids de 1 litre de graines (g.)	Poids moyen d'une graine (g.)	Dimensions (mm.) Longueur	Largeur	Épaisseur	Quantité (0/0) Coques	Amandes	Huile
Portugal	470	0,671	176,9	111,7	88,5	37,5	62,5	50
Dahomey............................	495	0,722	180,1	114,5	88,2	33,3	66,6	54,5
Cameroun (Envoi Coste région d'Ebolowa).............................	442	0,658	171,6	112,1	80,1	37	63	58
Cameroun (Envoi du Gr Marchand)...	479	0,688	176,2	112,6	91,5	—	—	—
Madagascar	489	0,669	177,7	106,4	92,8	32	68	55
Madagacar (Ambatondrazana) fruits mûrs..............................	—	0,709	170,9	112,0	87,3	—	—	—
Soudan (jardin bot.)..................	510	0,713	171,6	113,3	83,1		—	—
Dahomey (var. verte)................	—	0,865	192,2	116,2	91,6	—	—	—

Ce tableau montre tout d'abord la faible variation des dimensions et du poids des graines, malgré les pays très différents où elles ont été recueillies.

Les graines de la « variété verte » mises à part, car elles sont nettement plus grosses que les autres, ainsi que celles provenant du Jardin botanique de Ségou, on voit que :

Le poids de l'hectolitre de graines varie entre 44 et 49 kilog.

Le poids de la graine varie entre 0,65 g. et 0,72 g.

La proportion de coque dans la graine entière, de 32 à 38 0/0.

La proportion d'amande dans la graine entière, de 62 à 68 0/0.

La proportion d'huile dans la graine décortiquée, de 50 à 58 0/0.

Dans l'espoir d'isoler les principes immédiats qui constituent

l'huile de Purghère, nous avons essayé, tout d'abord, de traiter les amandes broyées, dans un percolateur, à froid, par des quantités limitées d'éther de pétrole léger : (Eb. $<60°$), 900 g. d'amandes écrasées sont mises à macérer pendant 24 heures avec 900 centimètres cubes d'éther de pétrole. On soutire alors 500 centimètres cubes de solution que l'on remplace par un même volume de solvant neuf.

La même opération répétée quatre fois fournit des solutions qui, soigneusement desséchées, abandonnent, après distillation, les fractions 1, 2, 3, 4, 5, dont les caractères physiques et chimiques sont assez peu différents, comme l'indique le tableau suivant :

Fractions	Quantité d'huile obtenue par rapport aux graines décortiquées	Densité $D_{15°}^{15°}$	Indices d'acidité en ac. oléique 0/0	de saponification	d'iode (Hanus)	d'acétyle (André)
N° 1	23,4 0/0	0,9175	0,5	180	96	
N° 2	16,2	0,9190	0,6	179	96	4
N° 3	8,3	0,9168	1	180	97	
N° 4	3,3	—	1,8	179	97	5
N° 5	1,3	—	2,4	177	98	

Il paraît donc inutile de fractionner l'opération et nous nous sommes bornées à faire un simple épuisement à froid. En effet, des essais comparatifs effectués à chaud dans un appareil à extraction (allonge de Vigreux) ont donné un rendement en huile identique. Enfin tout le lipide est soluble dans l'éther de pétrole car la teneur en huile est sensiblement la même quand on utilise l'éther ou le benzène comme dissolvant.

Voici les principales qualités des produits obtenus :

Déterminations physiques.

Provenance	Densité $D_{15°}^{15°}$	Indice de réfraction n_D à 15°	Viscosité 35°	Viscosité 100°	Point de congélation	Pouvoir calorifique cal. g.
Dahomey	1,9168	1,4730	0,356	0,0638	— 13°	9.480
Dahomey (Ether)	0,9198	—	0,277	0,0568	—	—
Madagascar	0,9182	—	—	—	— 13°	—
Madagascar (Benzène)	0,9168	1,4733	0,352	0,0623	— 15°	9.240
Cameroun n° 1	0,9173	1,4720	0,360	0,0675	—	—

Déterminations chimiques.

Provenance	Indices d'acidité en ac. oléique 0/0	de saponification	d'iode (Hanus)	d'acétyle (André)
Dahomey	0,4	178	98	8
Dahomey (Ether)	0,4	180	97	6
Madagascar	0,4	179	98	8
Madagascar (Benzène)	0,6	177	97	4
Cameroun n°1	9,6	176	98	4
Cameroun n°2	0,6	177	98	5

L'examen de ces tableaux montre que, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique, les huiles, quels que soient leur origine et leur mode de préparation, ont des caractères très voisins.

ESSAIS D'ANALYSE IMMÉDIATE DE L'HUILE DE *Jatropha Curcas*.
A. — CONGÉLATION.

Avant de faire agir sur l'huile de *J. Curcas* les réactifs brutaux habituellement utilisés quand on se livre à l'analyse d'un lipide, nous avons recherché s'il était possible d'isoler certains principes immédiats par des moyens physiques. Celui qui s'impose en tout premier lieu est le refroidissement.

Quand on abandonne en effet l'huile de *J. Curcas* à une température de 0°, elle se sépare en deux parties : une masse cristalline qui tombe peu à peu au fond du vase et un liquide clair surnageant.

Il est à noter, cependant, que l'huile obtenue par expression à chaud. cristallise beaucoup plus difficilement que les huiles extraites par dissolvant (éther, éther de pétrole ou benzène).

Afin d'approfondir le mécanisme de la congélation nous avons fait appel à la haute compétence de M. Bourdiol qui a bien voulu examiner la formation des cristaux sur différents échantillons d'huile; nous l'en remercions très vivement.

Désignons par :

A, l'huile du Portugal;

B, l'huile extraite par épuisement avec de l'éther;

C, l'huile extraite par épuisement avec de l'éther de pétrole.

1° Ces trois spécimens ont tout d'abord été placés dans une glacière pendant quelques heures.

Les échantillons A et B n'ont pas bougé.

L'huile C est devenue trouble; on distingue dans sa masse d'abondantes granulations blanches très fines.

Examinés au microscope polarisant, ces dernières se présentent sous l'aspect de curieux amas biréfringents, ayant la structure de sphérolithes, c'est-à-dire formés de nombreuses aiguilles microcristallines groupées autour d'un centre, leur axe optique étant orienté dans le sens de la longueur (*fig.* 1).

Quelquefois, les sphérolithes sont constituées par de véritables cristaux faciles à séparer mécaniquement les uns des autres et d'aspect semblable à celui des glycérides solides rencontrés dans les huiles d'Olive et de Ricin.

Dans d'autres cas, la masse biréfringente semble former un tout, les particules élémentaires étant seulement orientées autour d'un centre. Ce solide paraît plutôt être un élément figuré anisotrope à structure radiale qu'un cristal. Entre nicois croisés, en lumière parallèle, il présente une croix noire coupée à angle droit par des lignes colorées concentriques. Ce fait a déjà été observé pour d'autres sphérolithes, en particulier dans le cas de certains alcaloïdes (codéine). Ici, nous nous trouvons en présence de parcelles de glycérides cristallisés.

Le phénomène de la croix noire que l'on observe aussi dans les deux autres cas (mais alors sans anneaux colorés) paraît dû à une polarisation rotatoire s'établissant normalement à chaque axe optique (sphérolithes à fibres tendues);

2° Si l'on opère différemment, en maintenant l'huile pendant quelques jours à — 20°, et si on laisse remonter ensuite la tempé-

rature jusqu'à 0°, les trois échantillons ne se comportent pas de manière identique.

L'huile A, très difficile à cristalliser, se présente alors sous l'aspect d'un fluide trouble et translucide. Observée entre nicols croisés, sa masse isotrope apparaît constellée par des sortes de lamelles de forme irrégulière quelconque, mais d'épaisseur constante (*fig.* 2) ; de plus, elles sent homœotropes, c'est-à-dire que l'axe optique de ces lamelles possède une direction bien déterminée parallèle à l'allongement de la lamelle ; aussi s'éteignent elles brusquement par un changement d'orientation de la préparation, Elles ne sont ni assez épaisses, ni assez biréfringentes pour donner les couleurs de Newton, mais en y interposant une lame teinte sensible on les voit se colorer en vert, vert bleuâtre, rouge orangé, etc. Ces teintes sont caractéristiques de l'état homœotrope.

Vers + 15°, tout disparaît par fusion ou dissolution de la masse.

Les échantillons B et C contiennent tous deux, au contraire, à la température de 0°, des dépôts très épais formés par des sphérolithes solides plus ou moins sphériques ; il faut élever la température à + 10° pour que ceux-ci commencent à se dissoudre ; leur disparition totale ne s'effectue que vers + 15°.

Les sphérolithes de B (*fig.* 3) semblent avoir une structure plus grossière sans lignes isochromatiques ; ceux de C (*fig.* 4) paraissent analogues aux cristaux isolés de la même fraction et précédemment étudiés, leurs dimensions sont cependant moins régulières.

Dans un entonnoir de Büchner préalablement refroidi nous avons pu essorer rapidement la masse blanchâtre et en retirer un produit solide qui, purifié par cristallisations répétées dans de l'acétone (ébullition 56-57°), représente en définitive 5 0/0 de l'huile primitive.

Le filtrat résiste bien à l'action du froid et ne se prend en masse qu'à une température voisine de —10°. Les caractères de ces produits sont les suivants :

Noms des fractions	Quantité 0/0	Densité	Indices d'acidité	Indices de saponification	Indices d'iode (Hanus)	Indices d'acétyle (André)	Point de fusion
Huile primitive..	100	0,9201	0,55	177	97	4	—
Partie fluide.....	95	0,9188	0,55	176	90	4	—
Partie solide....	5	—	0,6	180	61	—	30°

L'examen du tableau précédent montre que la fraction cristallisée présente une acidité faible ; son indice de saponification élevé indique qu'elle est essentiellement constituée par des glycérides. L'indice d'iode atteint les deux tiers environ de celui de l'huile primitive ; il correspond sensiblement à un glycéride mono-saturé, dioléique ou à un glycéride disaturé-monolinoléique.

Pour choisir entre ces deux hypothèses, nous avons saponifié une fraction des glycérides par de la soude en solution aqueuse, puis les savons sodiques ont été transformés en sels de plomb, suivant la méthode de Varrentrapp modifiée par Lewkowitsch (12).

(12) J. Lewkowitsch, *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires*, 2e édition française, par Em. Bontoux, Paris, 1929, Dunod édit., p. 779-782.

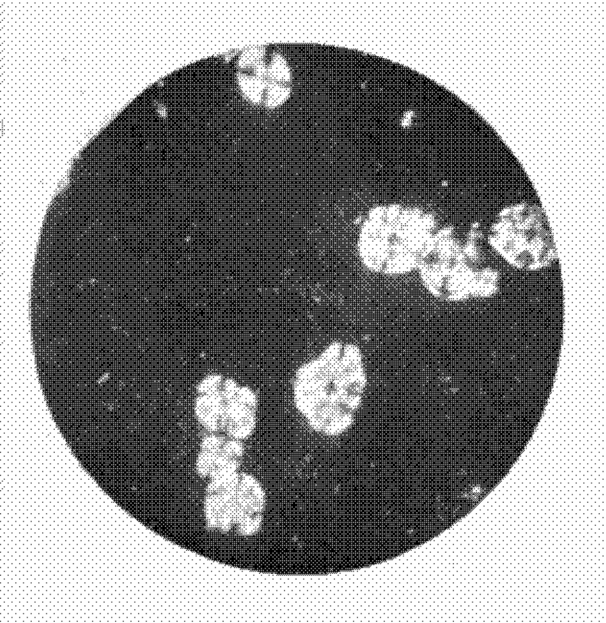


Fig. 1. — Sphérolithes de l'huile C restée quelques heures dans la glacière.



Fig. 2. — Sphérolithes de l'huile A.

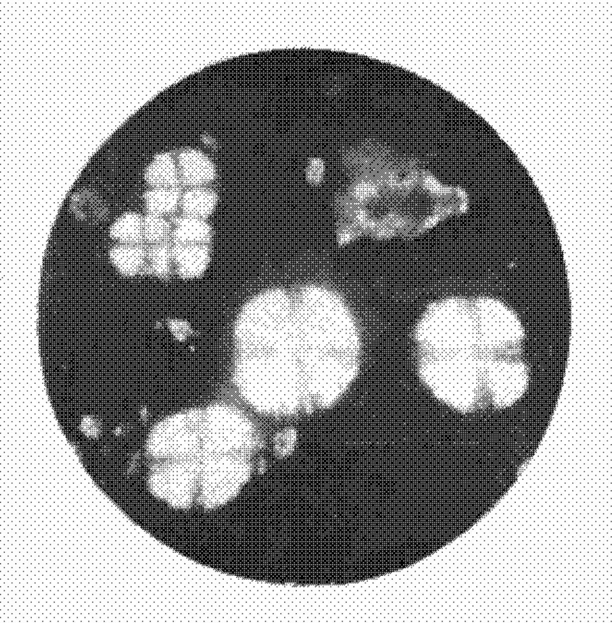


Fig. 3. — Sphérolithes de l'huile B.

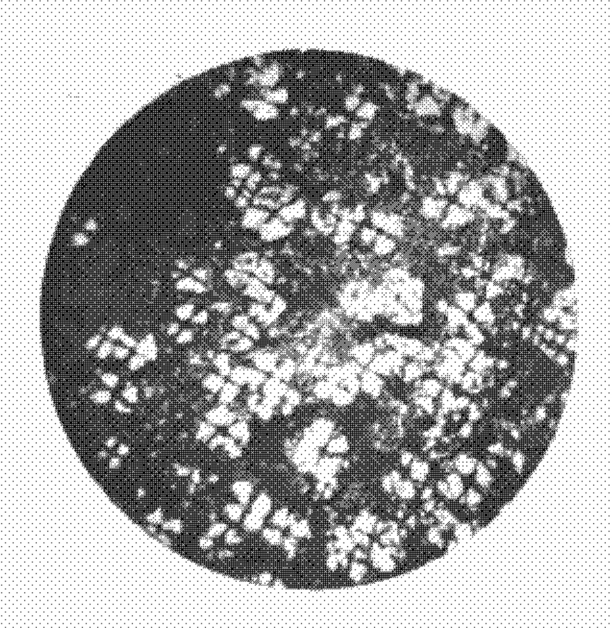


Fig. 4. — Sphérolithes de l'huile C.

Ces 3 derniers échantillons d'huile, après un séjour de quelques jours à — 20°, ont été observés à 0° —.

Les savons plombiques, solubles dans l'éther, sont immédiatement décomposés par de l'acide chlorhydrique dilué et les acides gras non saturés ainsi libérés, analysés.

Leur indice d'iode est de 94 (méthode de Hanus), ce qui confirme la présence d'acide oléique (indice d'iode théorique 90,6).

D'autre part, l'indice de saponification permet de calculer le poids moléculaire moyen du glycéride, il s'élève à 888, or ce chiffre est voisin du poids moléculaire du dioléomonostéaride (886). Comme les indices d'iode coïncident sensiblement (trouvé 61, calculé 57,3 pour le mono-stéarodioléide), on peut penser que le dioléomonostéaride est présent dans l'huile de *J. Curcas*.

Ce glycéride serait peu répandu; il a été signalé pour la première fois dans la graisse humaine par Partheil et Férié (13); on le trouve aussi dans le beurre de Cacao (9,8 0/0) et le beurre d'Illipé (5,40 0/0) (14).

B. — Action sélective de certains dissolvants.

Dans un précédent chapitre, nous avons montré que l'huile de Purghère est entièrement soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène. De plus, fait assez rare pour les huiles végétales, l'alcool éthylique, à froid, peut dissoudre 1 à 8 0/0 des constituants du lipide. Cette propriété a été étudiée et mise à profit par la plupart des auteurs, car la solution alcoolique contient les principes toxiques, et les composés acétylables.

Nous avons entrepris quelques expériences pour rechercher la possibilité d'isoler une espèce chimique par dissolution fractionnée. Deux solvants ont été utilisés : l'acide acétique glacial et l'alcool à 95°.

Acide acétique. — Le mode opératoire est le suivant : dans une éprouvette graduée de 1 litre, bouchant à l'émeri, on verse 350 cm³ d'huile extraite à froid au laboratoire, par l'éther de pétrole, et 350 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après une agitation mécanique d'une heure et demie (15), on abandonne au repos. Deux couches de liquide se séparent peu à peu : la couche inférieure a un volume de 185 cm³, elle est constituée par de l'acide acétique renfermant un peu d'huile en dissolution; la couche supérieure est une solution d'acide dans l'huile.

Ayant siphonné la partie inférieure, on recueille la liqueur acide et on la distille sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide visqueux, de couleur brun noirâtre, à odeur vireuse.

Un second, puis un troisième épuisement de la solution huileuse

(13) Partheil et Férié. Zur Kenntnis der Fett, *Arch. Pharm.*, 1903, t. **241**, p. 545.

(14) G. Schuster. Composition du beurre d'Illipé. *Journ. Pharm. Chim.*, 1932 (8e s.), t. **16**, p. 421-431. — G. Schuster. Sur l'oxydation de quelques corps gras par le permanganate de potassium, *Th. Dipl. Pharm. Sup.* Paris, janv. 1932, p. 48.

(15) L'expérience montre que si on prolonge l'agitation il ne se produit aucune modification dans les hauteurs des deux couches.

par de nouvelles quantités d'acide acétique cristaliisable sont alors effectués de la même façon et fournissent des liquides moins visqueux, un peu moins colorés que le premier, mais possédant une odeur aussi désagréable.

Les quantités et qualités des produits obtenus sont les suivantes :

	Poids brut obtenu	Quantité 0/0 par rapport au poids de l'huile	Indice d'acétyle (André)
1er épuisement..........	5,5 g.	1,7	34
2e épuisement..........	9,5 g.	3,0	30
3e épuisement..........	10,5 g.	3,3	12

Alcool à 96°.

L'opération est effectuée d'une manière analogue; 990 cm³ d'huile (soit 910 g.) ont été épuisés à six reprises par 990 cm³ d'alcool à 96°. Cette fois la couche huileuse est située au fond de l'éprouvette (1030 cm³), elle est surmontée par la solution alcoolique.

Les six liqueurs alcooliques sont successivement recueillies et distillées sous pression réduite. On obtient ainsi des liquides visqueux, le premier de teinte jaune ambré, tenant en suspension des cristaux blancs, les autres homogènes, de moins en moins colorés jusqu'au sixième dont l'aspect est semblable à celui de l'huile elle-même.

Ils possèdent une odeur peu accentuée mais cependant très caractéristique. Leurs principaux caractères chimiques se trouvent consignés dans le tableau suivant :

	Poids brut obtenu	Quantité 0/0 par rapport au poids de l'huile	Indices			
			d'acidité en acide oléique 0/0	de saponification	d'iode (Hanus)	d'acétyle (André)
1er épuisement......	11 g.	1,21	1,23	141	95	67
2e —	8,5	0,94	0,83	156	101	55
3e —	6	0,67	0,62	160	101	42
4e —	5	0,59	0,34	168	102	30
5e —	4,5	0,57	0,21	170	102	23
6e —	3	0,52	0,15	175	102	23

On voit que l'indice d'acétyle des différentes fractions est assez élevé; l'acidité décroît du premier au sixième épuisement. L'indice de saponification, d'abord faible, augmente et devient analogue à celui de l'huile, elle-même; enfin, l'indice d'iode croît lentement.

Pour suivre les variations produites par ce traitement dans la composition de l'huile, des échantillons ont été prélevés après le premier, le deuxième et le quatrième épuisement; une fois l'alcool éliminé, l'analyse a donné les résultats suivants :

	Indices			
	d'acidité en acide oléique 0/0	de saponification	d'iode (Hanus)	d'acétyle (André)
Huile primitive.............	0,40	178	98	8
— après 1er épuisement..	0,35	178	98	4
— après 2e — ..	0,28	179	98	3
— après 4e — ..	0,06	180	99	2
— après 6e — ..	0,05	180	98	2

Dès la première opération l'indice d'acétyle diminue de moitié, il semble par la suite se fixer à 25 0/0 de sa valeur primitive, d'ailleurs le chiffre trouvé correspond à l'erreur systématique dont est justiciable la méthode de détermination.

Analyse des fractions solubles dans l'alcool.

Les fractions résultant des quatre premiers épuisements par l'alcool de l'huile de *Jatropha Curcas* réunies sont d'abord séparées du dépôt cristallin qu'elles présentent. Celui-ci se révèle comme constitué par de l'acide palmitique. Puis elles sont saponifiées à chaud par un excès de solution alcoolique de potasse caustique. Le liquíde obtenu, étendu avec de l'eau distillée, est agité dans une ampoule à décantation, plusieurs fois avec de l'éther, qui dissout seules les matières insaponifiables. Les liqueurs éthérées réunies sont lavées avec de l'eau distillée, abandonnées pendant 24 heures sur du sulfate de sodium desséché et enfin distillées.

On obtient ainsi 0,90 g. d'une masse pâteuse, amorphe, de couleur jaune orangé, possédant une odeur particulière et qui représente environ 0,1 0/0 du poids de l'huile.

Les acides gras sont ensuite libérés de la solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique dilué et repris par de l'éther qui les dissout. Cette nouvelle solution éthérée, traitée comme la première donne, après évaporation, une masse cristalline jaunâtre, à odeur d'acide gras. Les caractères de ces deux produits sont résumés ci-dessous :

	Matières insaponifiables	Acides gras
Quantité 0/0 par rapport à l'huile totale	0,1	3
Indice de saturation	0,05	198
Poids moléculaire moyen	—	280
Indice de saponification	0	200
Indice d'iode (Hanus)	70	106
Indice d'acétyle (E. André)	140	0

On voit ainsi nettement que la valeur élevée de l'indice d'acétyle des quatre premiers épuisements de l'huile par l'alcool à 96° provenait, non des acides gras, mais des matières insaponifiables de l'huile elle-même.

Les cinquième et sixième épuisements de l'huile par l'alcool à 96°, représentant 1 0/0 de l'huile, sont ensuite réunis puis traités comme précédemment. Ils se séparent en une partie neutre et en acides gras dont voici les caractères chimiques principaux :

	Matières insaponifiables	Acides gras
Quantité 0/0 par rapport à l'huile	0,01	0,95
Indice de saturation	—	195
Indice de saponification		195
Poids moléculaire	—	287
Indice d'iode (Hanus)	—	107

En résumé, les épuisements de l'huile par l'alcool fort ne sont intéressants que parce qu'ils renferment la majeure partie des

matières insaponifiables de l'huile elle-même. Aussi allons-nous maintenant, avant de terminer leur étude, nous occuper des substances insaponifiables et des acides gras totaux extraits de l'huile et les étudier parallèlement.

IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS DE L'HUILE DE *Jatropha Curcas*.

I. *Substances insaponifiables*. — Elles se présentent sous l'aspect d'une masse jaune plus ou moins foncée suivant la provenance de l'huile, amorphe, possédant une odeur âcre et nauséabonde. Nous avons tout d'abord essayé de les décolorer en chauffant pendant quelques minutes leurs solutions éthérées avec du noir animal. Le filtrat est moins coloré, mais il conserve une teinte foncée qui ne s'éclaircit guère quand on renouvelle le traitement par le noir animal.

Pour obtenir une meilleure purification, nous avons adopté, après quelques tâtonnements, la technique suivante :

Le produit dissous dans de l'éther de pétrole léger est, après filtration, abandonné à l'évaporation lente dans un verre de forme haute. Dans ces conditions, les impuretés et les pigments grimpent le long des parois et on recueille, dans le fond du vase, des cristaux parfaitement blancs et d'aspect soyeux, en forme de fines aiguilles terminées par une pointe.

Les réactions de Liebermann et de Salkowski donnent avec ce produit, la première une coloration vert violet, lorsque ayant formé l'acétate correspondant par l'action de l'anhydride acétique à l'ébullition, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Pour la seconde, le mélange d'une solution chloroformique du produit avec un égal volume d'acide sulfurique pur développe bientôt une magnifique coloration rouge sang.

Le point de fusion déterminé par la méthode du tube capillaire est de 135-136°. La petite quantité de cristaux ainsi recueillis ne nous a pas permis, avec l'appareillage dont nous disposions, de mesurer avec précision le pouvoir rotatoire spécifique.

L'acétate du phytostérol, après plusieurs cristallisations dans l'alcool fond à 127°.

Ces déterminations concordent pour indiquer qu'il s'agirait d'un stérol appartenant au groupe des *sitostérols*.

Le produit de grimpage, isolé le mieux possible par des cristallisations successives dans l'éther de pétrole, du phytostérol contenu dans sa masse, se présente sous l'aspect d'une substance résineuse amorphe, brun rouge, dont la petite quantité recueillie n'a pas permis d'en effectuer une étude approfondie. Son acidité se montre élevée.

Il semble que les quantités de stérol et de résine soient dans le rapport de un à deux ; leur ensemble représente 0,1 0/0 de l'huile primitive.

II. *Acides gras totaux*. — Les acides retirés de l'huile de *J. Curcas* ont été isolés en saponifiant la partie de l'huile insoluble dans l'alcool (pratiquement constituée de glycérides) ; puis les savons dissous dans l'eau sont décomposés par de l'acide chlorhydrique dilué et repris par de l'éther. La solution éthérée, après séjour de

24 heures sur du sulfate de sodium anhydre, est alors distillée.

A ces acides, nous avons joint les acides retirés des fractions solubles dans l'alcool et recueillis après leur séparation d'avec les matières insaponifiables.

Les acides présentent les caractères suivants :

Quantité dans l'huile	89,5 0/0
Indice de saturation	198
Poids moléculaire moyen	283
Indice de saponification	198
Indice d'iode (Hanus)	102
Indice d'acétyle (E. André)	0

L'indice d'iode élevé du mélange montre qu'il renferme, avec des acides solides saturés, des acides liquides non saturés, aussi allons-nous tout d'abord séparer ces deux groupes de constituants et les étudier l'un après l'autre.

a) *Séparation des acides saturés et des acides éthyléniques.*

Les acides totaux de l'huile étant dissous dans de l'acétone rectifiée bouillant à 56-57°, on soumet la solution à l'action du froid (mélange de glace et de sel). Les acides solides cristallisent ; après filtration rapide sur un entonnoir de Büchner préalablement refroidi, on recommence l'opération jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de cristaux. Le résidu liquide est alors distillé afin de chasser les dernières traces de solvant ; placé lui-même dans un mélange de glace et de sel, il laisse déposer quelques cristaux qui sont séparés par essorage.

1. *Acides saturés.* — Après un grand nombre de cristallisations dans l'acétone, puis dans l'alcool fort, nous sommes parvenu à isoler une petite quantité d'acide stéarique (F. 69° ; P.M. 280) d'acide palmitique (F. 62° ; P. M. 254).

Enfin, dans les eaux-mères, on arrive à caractériser l'acide myristique (F. 54°).

2. *Acides non saturés.* — Les acides liquides se présentent sous la forme d'un liquide visqueux de couleur jaune pâle, ayant un indice d'iode de 116 et un indice de saturation de 187.

On peut préciser leur composition au moyen des dérivés bromés ; les dérivés bromés des acides oléique, linoléique et linolénique présentent en effet des solubilités très différentes dans l'éther et dans l'éther de pétrole, ce qui permet ainsi leur séparation.

Nous avons préparé les dérivés bromés par la méthode suivante : les acides totaux sont dissous dans du chloroforme, la solution est refroidie dans un mélange de glace et de sel puis on ajoute, goutte à goutte, en agitant, une solution chloroformique de brome à 5 0/0, jusqu'à faible coloration jaune persistante.

On laisse au repos dans un lieu frais pendant 24 heures, puis la solution chloroformique est lavée dans une ampoule à décantation, d'abord avec une solution d'hyposulfite de sodium qui enlève tout

excès de brome, ensuite avec de l'eau distillée ; on sèche sur du chlorure de calcium desséché et on distille le chloroforme.

Le produit obtenu est une masse pâteuse pesant 16 g. (le poids d'acides mis en œuvre était de 9 g.) ; on l'épuise d'abord par de l'éther qui dissout le dérivé bromé de l'acide oléique ; celui-ci, après distillation de la solution éthérée, apparaît comme un liquide épais, très coloré, ayant un poids de 11 g. (16).

Le résidu est ensuite traité par de l'éther de pétrole : il s'y dissout complètement. La solution abandonne, après distillation, un composé cristallisé pesant 5 g. dont le point de fusion est 113-114°. Il s'identifie ainsi avec le tétrabromure de linoléyle.

Les acides liquides ne renferment donc pas d'acide linolénique, mais environ 78 0/0 d'*acide oléique* et 22 0/0 d'*acide linoléique*.

Dans l'ensemble, au point de vue qualitatif, ces résultats concordent avec les renseignements donnés par les auteurs.

Cependant la plupart d'entre eux annoncent l'existence d'acides-alcools. Les uns pensent même avoir démontré la présence d'acide ricinoléique (Maillot, Arnaudon et Ubaldini), d'autres (Siegel, Sigalas) l'appellent acide « *curcanoléique* » et lui attribuent la formule $C^{15}H^{28}O^{5}$ (d'après l'analyse élémentaire). Ces affirmations ne cadrant pas avec les résultats précédents, il était nécessaire d'entreprendre des recherches spéciales pour élucider le problème. Les acides-alcools éthyléniques possèdent, en effet, les caractères spécifiques suivants :

1° Ils sont capables de fixer l'anhydride acétique ;

2° Ils présentent un pouvoir rotatoire ;

3° Par pyrolyse ils se scindent en aldéhydes et acides éthyléniques ;

4° Leurs savons alcalins soumis à la distillation sèche fournissent des alcools secondaires.

Indice d'acétyle et pouvoir rotatoire.

Les acides gras totaux ont un pouvoir rotatoire nul et ne possèdent pas d'indice d'acétyle appréciable. Mais pour le cas où une petite quantité d'acide-alcool se serait trouvée diluée dans la masse des acides aliphatiques nous avons distillé ceux-ci sous pression réduite après les avoir au préalable transformés en esters éthyliques. Le tableau suivant fait état des résultats trouvés. Il indique nettement l'absence d'acides oxhydrylés. On sait, en effet, que le ricinoléate d'éthyle a un indice d'acétyle voisin de 183, et un pouvoir rotatoire de 1,48 (Eb_{10} : 227-230°) (17).

(16) On sait que les acides éthyléniques soumis à une ébullition prolongée avec de l'anhydride acétique présentent un indice d'acétyle qui peut varier de 10 à 15.

(17) A. Haller, Alcoolyse de l'huile de Ricin, *C. R.*, 1907 t. **144**, p. 462-466.

	Température	Pression en mm.	Poids brut obtenu en g.	Quantité 0/0 par rapport au poids d'esters	Indices		Poids moléculaire moyen des esters	Poids moléculaire moyen des ac. gras	Indices		Déviation polarimétrique tube de 20 cm.
					d'acidité	de saponification			d'iode (Hanus)	d'acétyle (Em. André)	
1er fraction ..	200-211°	17	25	6,4	3,7	187	300	272	77	10	— 4″
2e fraction ..	211	17	200	51,2	4	186	300	272	86	9	0
3e fraction ..	213-223	17	141	36,1	7	183	305	277	100	8	0
4e fraction ..	223-235	17	13	3,3	—	181	306	278	104	9	—
Résidu.......	—		4	1	—	147	404 (1)	—	109		

(1) Présence de très petites quantités de matières insaponifiables entrainées.

Décomposition pyrogénée.

Nous nous sommes livrés à plusieurs séries d'essais :

1° Pyrolyse de l'huile elle-même ;

2° Pyrolyse des savons sodiques en présence d'un excès de soude.

Dans toutes ces opérations un même fait s'est constamment reproduit : les réactifs habituels n'ont permis de déceler dans les produits distillés aucune trace d'alcool, d'aldéhyde ou de cétone. Ceux-ci sont constitués par un mélange de carbures saturés éthyléniques et aromatiques accompagnés, quand il s'agit des glycérides, d'acides aliphatiques et cycliques.



Ces nombreuses constatations concordent pour infirmer l'existence d'acides-alcools éthyléniques et confirmer les résultats obtenus analytiquement : l'huile de *Jatropha Curcas* est constituée par les glycérides des acides stéarique, palmitique, myristique, oléique et linoléique, accompagnés d'une petite quantité d'un complexe résino-stérolique.

(Ecole pratique des Hautes Etudes.)
(Laboratoire des Matières premières végétales des Pays Chauds).

N° 79. — A propos de la diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides; par E. CANALS et P. PEYROT.

(9.5.1933.)

La lumière diffusée par les fluides purs n'est que partiellement polarisée. On en conclut que les molécules sont optiquement anisotropes. On peut avoir une idée de l'anisotropie moléculaire par la mesure de la dépolarisation de la lumière diffusée. Nos déterminations se rapportent au facteur de dépolarisation de quelques composés organiques.

Un milieu transparent et homogène vivement éclairé diffuse de la lumière dans toutes les directions.

Lord Rayleigh attribua cette émission aux molécules du milieu diffusant et il édifia une théorie mathématique de la diffusion.

M. J. Cabannes montra expérimentalement que les gaz purs diffusaient la lumière. L'intensité de la lumière diffusée dans ce cas est assez faible, elle est au contraire assez facile à mettre en évidence avec les liquides.

Si on éclaire un fluide avec un faisceau de lumière naturelle, la lumière diffusée à 90° du faisceau incident est partiellement polarisée. Elle peut être considérée comme résultant de la superposition de deux vibrations rectangulaires incohérentes, l'une d'intensité maximum I perpendiculaire au plan de diffusion, l'autre d'intensité minimum i parallèle au rayon incident.

Nous appelons facteur de dépolarisation le rapport $\rho = \frac{i}{I}$.

Principe de la mesure. — On dédouble le faisceau diffusé avec un prisme biréfringent qui sépare les vibrations d'intensité I et i. A la suite de ce biréfringent on place un nicol mobile autour de son axe. En le faisant tourner on peut arriver à égaliser les intensités des deux faisceaux. A ce moment, les projections A_n et a_n des composantes sur la section principale du nicol sont égales. En appelant α l'angle que fait la section principale du nicol avec la direction du faisceau incident, A et a étant les amplitudes des vibrations d'intensité I et i, on a :

$$A_n = a_n = A \sin\alpha = a \cos\alpha$$

$$\frac{a}{A} = \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha}$$

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2} = \frac{\sin^2\alpha}{\cos^2\alpha} = \operatorname{tg}^2\alpha$$

Pour mesurer ρ il suffira donc de déterminer l'angle α donnant l'égalité des intensités des deux faisceaux polarisés.

Technique. — La technique que nous avons suivie a été donnée en détails par M. J. Cabannes (1); nous rappellerons simplement ici les principaux points.

Les deux principales causes perturbatrices dans la mesure du facteur de dépolarisation sont dues :

1° Aux poussières que les liquides éclairés peuvent tenir en suspension;

2° A la fluorescence de ces mêmes liquides.

On élimine ces deux causes d'erreur en utilisant des récipients de forme spéciale permettant une distillation du liquide dans le vide. Cette distillation, qui peut être renouvelée plusieurs fois sur le même corps, supprime les poussières et la majeure partie de la

(1) J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929. Presses universitaires de France. Nous tenons à remercier, tout particulièrement M. J. Cabannes, qui a bien voulu s'intéresser à notre travail.

fluorescence. Pour éliminer complètement cette dernière, nous avons toujours placé sur le faisceau primaire une cuve de solution sulfurique de sulfate de quinine absorbant les radiations excitatrices principales de la fluorescence.

Les sources de lumière utilisées ont été soit la lumière solaire, soit la lampe à vapeur de mercure. Dans le premier cas, les faisceaux polarisés à comparer étaient suffisamment intenses pour faire des mesures visuelles. Avec la lampe à vapeur de mercure, nous avons toujours fait des mesures par photographie.

Les mesures photométriques comportant une incertitude assez grande, nous avons systématiquement mesuré les deux positions successives du nicol nous donnant l'égalité d'intensité. Nous obtenions ainsi un angle double; l'erreur relative est donc deux fois plus faible.

Avec la lumière solaire on voyait nettement les deux faisceaux se détacher sur fond sombre, l'égalité d'intensité des deux images pouvait être assez aisément établie. Chacun de nous a toujours fait une série complète de mesures. Celles-ci étaient recommencées jusqu'à ce que les nombres obtenus fussent voisins. Les résultats que nous donnons sont les moyennes de plusieurs lectures.

Par photographie, il faut procéder par tâtonnements. Connaissant approximativement la position à donner au nicol par mesure visuelle, nous faisions sur la même plaque toute une série de photographies des deux faisceaux en déplaçant pour chaque photographie la section principale du nicol autour de la position indiquée par la mesure visuelle. Nous obtenions ainsi quatre photographies correspondant à des positious déterminées du nicol. Nous interpolions à l'œil pour trouver la valeur de la position du nicol correspondant à l'égalité des deux faisceaux.

D'autre part, la cuve de quinine absorbant la raie violette de l'arc au mercure, et les plaques photographiques que nous utilisions (Opta-Lumière) étant surtout sensibles aux radiations de la région indigo, nos mesures peuvent être considérées comme obtenues avec une lumière approximativement monochromatique.

Les mesures visuelles sont moins précises que les mesures photographiques. Avec ce dernier procédé, l'erreur relative est de 6 0/0 environ.

Dans son ouvrage sur la diffusion moléculaire de la lumière, après avoir donné les facteurs de dépolarisation trouvés pour toute une série de corps purs, J. Cabannes écrit : « Les écarts souvent considérables entre les valeurs fournies par les différents auteurs montrent assez les difficultés d'une mesure correcte... Quant à nous, nous avons cherché à éliminer le plus possible les erreurs dues à la fluorescence d'une part, en laissant systématiquement une cuve sur le faisceau primaire, d'autre part, en séparant les radiations visibles par un jeu d'écrans colorés. C'est la méthode correcte. Malheureusement nous ne l'avons appliquée jusqu'ici qu'à une douzaine de liquides. Mais nos mesures permettent de conclure que la valeur exacte de la dépolarisation est loin d'être connue et que certaines déterminations de Krishnan sont à reprendre ».

Nous avons voulu tout d'abord refaire certaines mesures de Krishnan.

Voici nos résultats :

	100 ρ		
	Oeil	Photo	Krishnan
Bromure d'éthyle	22	22	25
Bromure de propyle	22	23	25
Bromure d'isopropyle	23	22	26,4
Bromure d'amyle	19	22	
Chlorure de propyle	15	16	16,3
Chlorure d'isopropyle			16,2
Chorure d'amyle	12	15	
Iodure d'isopropyle	5	5	
Chloroforme	11		24,2
Chlorure d'éthylène	44		36
Isopentane	5,6		5,6
Heptane *n*	7		10
Benzène	42 à 46	42	47

1° Les valeurs obtenues pour les corps examinés sont assez voisines de celles obtenues par Krishnan. Remarquons que, dans l'ensemble, les chiffres de Krishnan sont plus forts que les nôtres. M. J. Cabannes avait déjà signalé un fait analogue à propos de dérivés benzéniques.

2° Les éthers-sels étudiés montrent que le facteur de dépolarisation ne varie sensiblement pas avec le radical organique, par contre, on constate une dépolarisation plus forte pour les bromures que pour les chlorures. Un fait analogue a déjà été mis en évidence par Salvaire qui a montré que la dépolarisation de Br^3P (100 $\rho = 63$) est presque triple de Cl^3P (100 $\rho = 23$).

Nous n'avons malheureusement pu étudier qu'un seul iodure, la purification optique des iodures organiques étant très difficile. Il est même à peu près impossible d'éviter une légère décomposition de ces produits Nous pensons que le facteur de dépolarisation faible trouvé pour l'iodure d'isopropyle tient à ce que celui-ci renferme une minime quantité d'iode colloïdal. Or on sait qu'une solution colloïdale diffuse une lumière à peu près complètement polarisée, les particules en suspension étant très probablement sphériques et isotropes. Il ne nous a donc pas été possible de comparer les iodures aux chlorures et bromures.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier.)

N° 80. — Absorption dans l'ultraviolet d'alcoylcyclohexanones et d'allylcyclohexanones ; par Mme RAMART-LUCAS et M. CORNUBERT.

(4.5.1933.)

Cette étude est une contribution à la connaissance des variations de couleur et de propriétés chimiques que subissent les cétones suivant le nombre et la nature des radicaux fixés en α vis-à-vis de la fonction cétone. Les auteurs ont constaté que, à mesure que le nombre de radicaux augmente, le maximum de la bande d'absorp-

tion la plus proche du visible des alcoyl- el allyl-cyclohexanones se trouve situé vers les plus basses fréquences et que l'intensité de ce maximum augmente. Si l'on compare le spectre d'une allylcyclohexanone et celui de la cétone saturée correspondante on observe que les maxima des bandes d'absorption occupent sensiblement la même position mais que leur intensité d'absorption diffère : l'allylcyclohexanone possède un coefficient d'absorption plus élevé que celui de la cétone saturée qui lui correspond. Ces différences de couleur sont accompagnées d'une différence dans la réactivité chimique. Les courbes d'absorption des α-propyl, α.α'-dipropyl, α-allyl, α.α'-diallyl, α.α.α'-triallyl, α.α.α'.α'-tétrallyl, α.α.α'.α'-tétraméthyl-cyclohexanones sont données.

Parmi les groupements fonctionnels, le carbonyle des aldéhydes et des cétones est l'un de ceux qui se prêtent le mieux à l'étude des relations entre la réactivité chimique et l'absorption. Les molécules dans lesquelles ce carbonyle se trouve engagé possèdent une bande d'absorption dans l'ultra-violet moyen, bande dont la position et l'intensité subissent des variations importantes suivant les radicaux situés au voisinage de cette fonction. Comme d'autre part la réactivité chimique de la fonction aldéhyde et de la fonction cétone est dans certains cas aisément déterminée, on peut espérer connaître, pour ces classes de composés, les relations qui unissent la structure, l'activité chimique et l'absorption.

L'étude spectrale de quelques cétones aliphatiques substituées a déjà permis de mettre en évidence que l'absorption de ces composés est variable avec le nombre et la nature des radicaux alcoyles fixés en α vis-à-vis du groupe C=O (1), (2), (3). Comme ceux-ci n'ont par eux-mêmes aucune absorption dans l'ultraviolet moyen, il en résulte qu'une influence mutuelle s'exerce entre ces radicaux et le carbonyle, ce qui a pour effet de modifier l'état intérieur du groupe fonctionnel et cela suffit à expliquer, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer un empêchement stérique, la variation d'activité chimique des cétones.

Nous avons entrepris l'étude de la variation d'absorption produite par l'introduction, dans la cyclohexanone, d'un nombre croissant de radicaux propyle et allyle en α vis-à-vis de la fonction cétone. A notre connaissance aucune mesure d'absorption n'avait encore été effectuée sur ces substances.

Nous avons pu constater d'une façon générale que (comme pour les cétones aliphatiques), la bande d'absorption de ces composés, pour un radical donné, se trouve d'autant plus près du visible et possède un maximum d'intensité d'absorption d'autant plus élevé que le nombre des radicaux introduits est plus grand.

Nous donnons (*fig.* 1) les courbes d'absorption des α-monopropyl (*courbe* 1), α.α'-dipropyl (*courbe* 2) et α.α.α'.α'-tétrapropyl-cyclohexa-

(1) RICE, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1915, t. **91**, p. 65.
(2) SCHEIBE, *Ber.*, 1924, t. **57**, p. 1330.
(3) Mme RAMART et Mme BRUZAU, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 147.

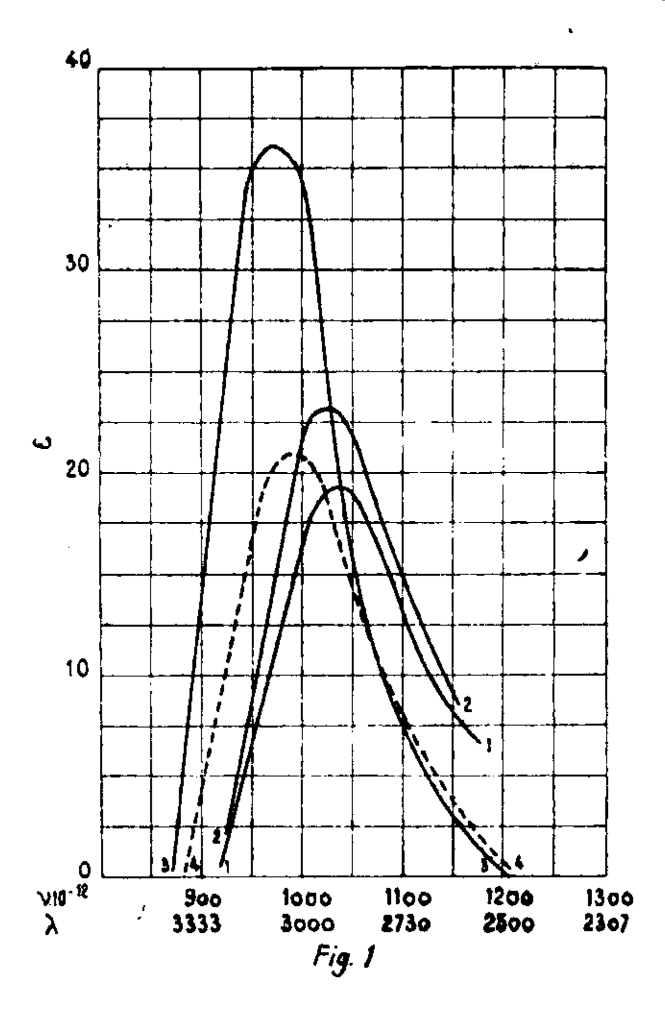


Fig. 1

nones (*courbe* 3), nous y joignons la courbe de la α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanone (*courbe* 4) (4) en solution dans l'hexane.

Nous avons également mesuré l'absorption de l'α.α-dipropyicyclohexanone : la bande d'absorption de cette cétone se trouve légèrement plus proche du visible que celle de son isomère α.α' et son intensité est un peu plus faible.

L'étude de l'absorption des allyl-cyclohexanones nous a permis de faire quelques remarques qui nous semblent intéressantes. Nous avons constaté que l'allure du phénomène est, dans son ensemble, analogue à celui que présentent les propyl-cyclohexanones ainsi qu'on peut le constater par l'examen des courbes de ces substances qui sont représentées dans la figure II.

A mesure que le nombre des radicaux augmente, la courbe se trouve située vers les plus grandes longueurs d'onde, et le maximum d'intensité est de plus en plus élevé. Nous donnons (*fig.* II) les courbes d'absorption des α-mono (*courbe* 1), α.α'-di (*courbe* 2), α.α.α'-tri (*courbe* 3) et α.α.α'.α'-tétra-allyl-cyclohexanones (*courbe* 4) en solution dans l'hexane.

(4) Ces courbes ont été tracées en portant en ordonnées les coefficients d'absorption ε définis par la relation : $I = I_0 . 10^{-\varepsilon c d}$ et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences.

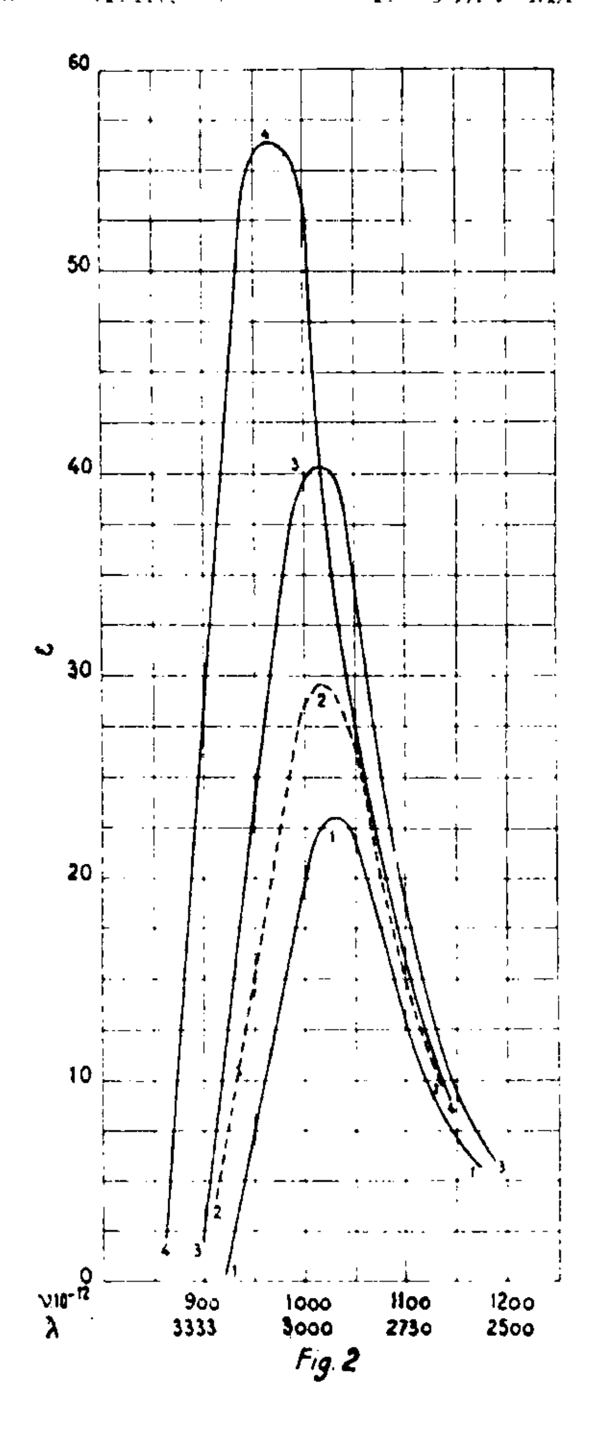


Fig. 2

Si maintenant on compare l'absorption de l'une des allyl-cétones à celle de la cétone saturée correspondante, on constate que le maximum d'absorption de l'une et de l'autre de ces cétones occupe des positions très voisines, mais que l'intensité de ce maximum est plus élevée pour l'allylcyclohexanone.

Dans la figure V se trouvent les courbes de la propyl-cyclohexanone (*courbe* 1) et de l'allyl-cyclohexanone (*courbe* 2); dans la figure IV sont tracées les courbes de l'α.α'-dipropylcyclohexanone (courbe 1) et de la diallylcyclohexanone (*courbe* 2); enfin la figure III contient les courbes des α,α,α.α'-tétrapropyl-cyclohexanones (*courbe* 1) et de la α.α,α'.α'-tétraallyl-cyclohexanone (*courbe* (2).

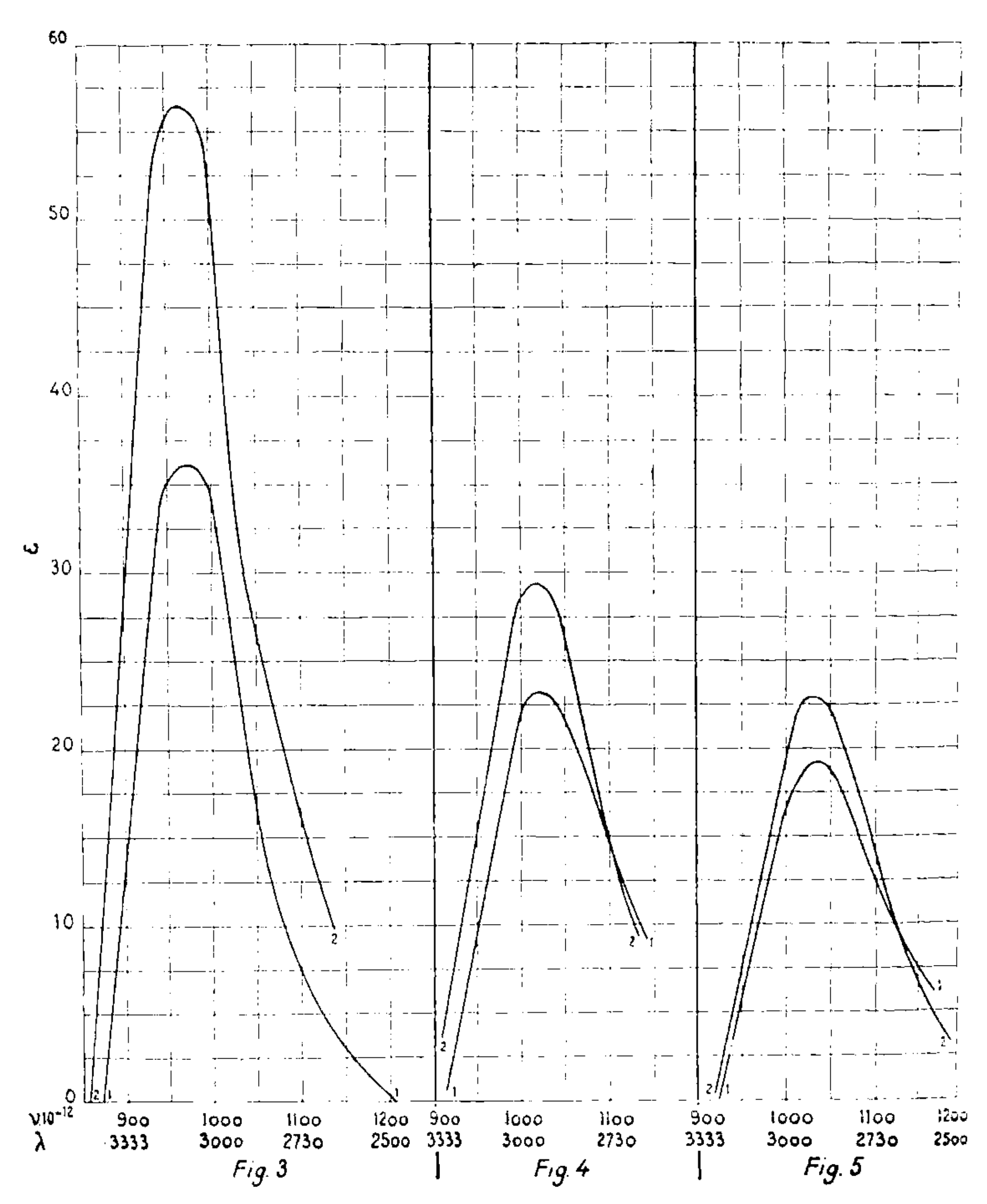


Fig. 3 | Fig. 4 | Fig. 5

La modification d'absorption suivant le solvant diminue à mesure que le nombre de radicaux fixés au voisinage du groupe fonctionnel augmente.

Nous avons mesuré l'absorption de toutes ces substances dans l'alcool et dans l'hexane et nous avons constaté que (comme cela a déjà été observé dans d'autres séries) la bande de la solution alcoolique d'une cétone se trouve plus loin du visible et possède une intensité d'absorption plus faible que la solution hexanique de cette même cétone. Sur la figure VI se trouvent tracées les courbes d'absorption de la monoallylcyclohexanone dans l'alcool (*courbe* 1) et dans l'hexane (*courbe* 2), celle de la α.α'-diallylcyclohexanone dans l'alcool (*courbe* 3) et dans l'hexane (*courbe* 4).

Pour les dérivés tétrasubstitués la différence d'absorption entre la solution alcoolique et la solution hexanique est de l'ordre des erreurs d'expérience.

En ce qui regarde l'étude de l'absorption des allylacétones nous ne connaissons que les mesures effectuées sur l'allylacétone par MM. Victor Henri et Bielecki (5), lesquels ont trouvé que, en solution alcoolique, le maximum d'absorption de cette cétone correspond à la longueur d'onde $\lambda = 2778$ Å et que le coefficient d'absorption de ce maximum est de 28. Or le maximum d'absorption de la cétone saturée correspondante (en solution alcoolique) occupe la même position aux erreurs d'expérience près, mais son coefficient d'absorption est de 20. Ces faits sont donc en accord avec ce que nous avons observé.

La région d'absorption « limite » du groupe éthylénique est située au delà de 2400 Å ainsi qu'on peut le voir sur la figure VI où se trouve représentée la courbe du diallyle (*courbe* 5) d'après

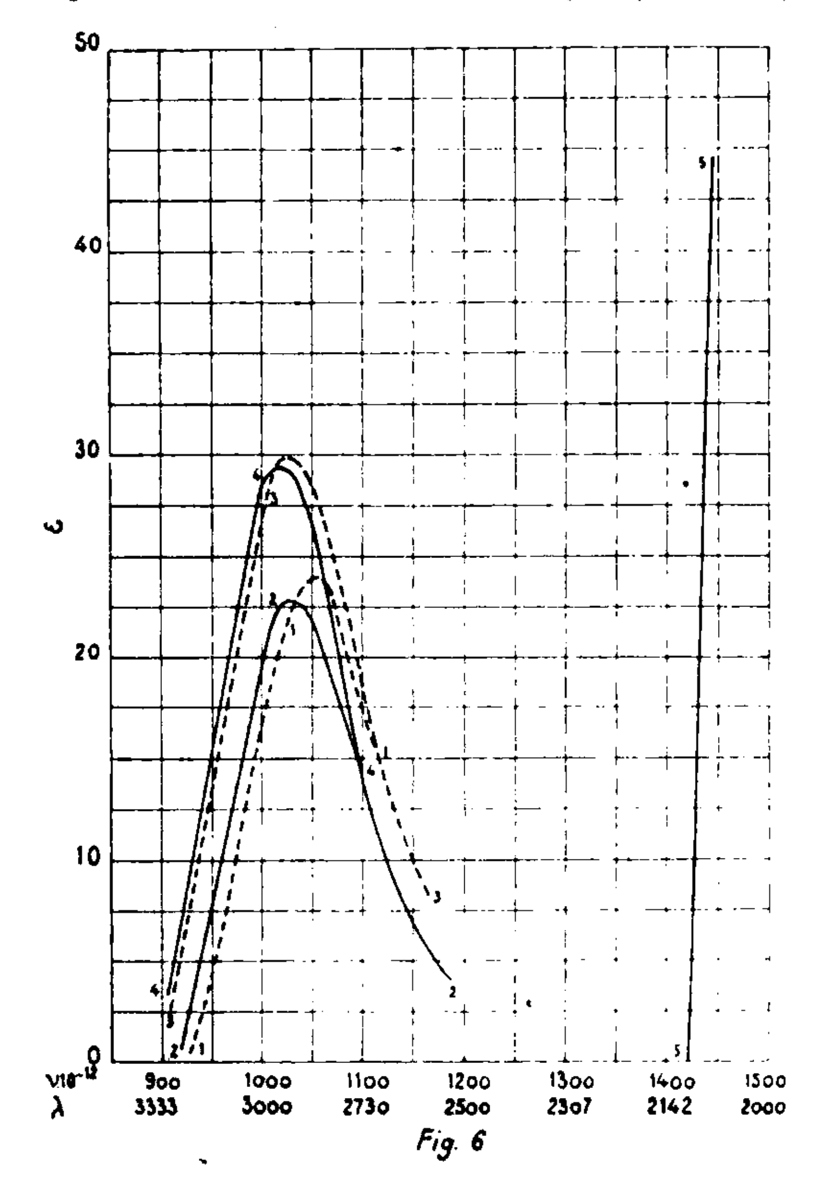


Fig. 6

(5) V. Henri et Bielecki, *Ber.*, 1913, t. 46, p. 3627.

Scheibe (6). D'autre part les fonctions carbure éthylénique et cétone sont séparées par deux atomes de carbone, en sorte que l'influence mutuelle qu'ils exercent par l'intermédiaire de la chaîne carbonée (et décelable par leur absorption) est très faible sinon nulle (7).

On doit par suite admettre que l'accroissement d'intensité d'absorption des allylacétones par rapport à celle des cétones saturées est provoquée par une influence mutuelle spatiale des groupes $CH=CH^2$ et $C=O$.

Il y a donc enroulement de la molécule vers le groupe carbonyle. De plus le « couplage » entre la liaison éthylénique et le groupe carbonyle diffère de ceux qui ont été étudiés jusqu'ici en ce sens qu'il n'y a qu'un faible déplacement des bandes d'absorption mais une modification très notable de l'intensité de cette absorption (sensibilité).

Rapprochons maintenant les faits précédents des données expérimentales connues concernant les relations entre la structure et la réactivité chimique des cétones.

L'un de nous (8), après avoir insisté sur ce qu'un groupe chromophore (qui ne peut exister isolément) doit prendre un état interne différent et par suite une couleur différente suivant les atomes auxquels il est lié, atomes dont l'état interne doit dépendre lui-même des autres atomes auxquels ils s'attachent, a proposé l'énoncé suivant :

« *Lorsque dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore* A *introduit la même couleur, cela signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B porté sur une molécule voisine* » ce qui se vérifiera par des mesures d'énergie de réaction et de vitesse de réaction. Il faudra toutefois examiner le cas où le reste de la molécule s'enroulant autour de ce chromophore vienne gêner l'approche de B et modifier les vitesses de réaction.

Il s'ensuit que, réciproquement, lorsqu'un chromophore introduit une absorption différente dans diverses molécules c'est que son état intérieur (par suite sa réactivité chimique) n'est pas le même dans chacune de ces molécules. C'est effectivement ce que l'on peut constater pour les cétones ici étudiées.

Pour un radical R donné (propyle ou allyle) la bande d'absorption de ces substances se déplace vers le visible et devient plus intense à mesure que le nombre de radicaux introduit en α est plus grand.

A cette variation d'absorption correspond une modification de la réactivité chimique du groupe fonctionnel cétone. On sait en effet depuis longtemps (9), (10), (11) que la vitesse de certaines réactions

(6) SCHEIBE et R. PUMMERER, *Ber.*, 1927, t. **60**, p. 2163.

(7) Mme RAMART, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 306.

(8) Mme RAMART, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 330; *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 726.

(9) HALLER et BAUER, *Ann. de Chim.*, 1913, t. **29**, p. 313-349.

(10) WERNER, *Lehrbuch der stereochimie*, 1904, p. 422; VAVON, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 971.

(11) HALLER, BAUER et Mme RAMART, *Ann. de Chim.*, 1924, t. **2**. p. 269

diminue à mesure qu'augmente le nombre de radicaux fixés en α vis-à-vis du groupe CO (alcoylation par l'intermédiaire des dérivés sodés, formation d'oximes, de semicarbazones, de dérivés biaulfitiques, etc.).

Si au lieu de radicaux alcoyles ce sont des radicaux allyles que l'on fixe au voisinage de la fonction cétone, il se produit une variation d'absorption (les allyl-cyclohexanones ont une intensité d'absorption plus élevée que les cétones saturées correspondantes). Il est par suite à prévoir qu'à cette différence d'absorption correspond une différence dans le comportement chimique de ces composés.

Et déjà nous pouvons signaler les observations faites par MM. Haller, Bauer et l'un de nous (11) concernant le comportement chimique de certaines allylacétones comparées à celles des cétones saturées qui leur correspond.

On a constaté que, contrairement aux trialcoylacétophénones qui donnent des oximes et des semicarbazones, les allyldialcoylacétophénones ne se combinent ni avec l'hydroxylamine ni avec la semicarbazone (11).

Activité chimique. — Les cétones dont l'étude optique fait l'objet du présent mémoire ont été étudiées chimiquement par l'un de nous. Nous résumerons ainsi les résultats acquis.

De façon générale nous pouvons dire que l'activité chimique du groupement fonctionnel avec certains réactifs diminue à mesure que, pour un radical donné, le nombre de radicaux fixés en α vis-à-vis du groupe fonctionnel augmente.

L'activité chimique des α-allyl-cyclohexanones diminue à mesure que le nombre de radicaux allyle augmente : l'allyl-cyclohexanone donne son oxime à froid en milieu aqueux (12), la diallyl-cyclohexanone (mélange de 87 0/0 de l'isomère α.α (et de 13 0/0 d'isomères α.α') n'en engendre une qu'à la température d'ébullition de l'alcool, les tri- et tétra-allyl-cyclohexanones n'en fournissent pas (13) ; même en employant ce que l'un de nous appelle des méthodes de forcement (14), il n'a pas été possible d'en isoler avec la tétra-allyl-cyclohexanone (15). De la même façon la tétra-allyl-cyclohexanone n'a pas donné de semicarbazone et n'a pas réagi avec l'iodure de méthylmagnésium au sein de l'éther anhydre (16) ; par contre elle a engendré son alcool secondaire par réduction au moyen du sodium et de l'alcool avec la même facilité que la cétone non alcoylée (15).

L'α-propyl-cyclohexanone fournit très lentement une combinaison bisulfitique (17) mais donne aisément une oxime et une semicarba-

(12) Elle ne donne déjà plus de combinaison bisulfitique ; voir (13).

(13) R. Cornubert, *Ann. de Chim.*, 1921, t. 16, p. 141.

(14) Parce qu'elles conviennent dans certains cas pour forcer la production d'une oxime qui ne se fait pas autrement ou qui se forme avec un très mauvais rendement : R. Cornubert et Ch. Borrel, *C. R.* 1930, t. 190, p. 643.

(15) Cornubert et G. Sarkis, *C. R.* 1932, t. 195, p. 252.

(16) Nous n'avons pas fait d'essai dans l'oxyde de butyle de crainte de polymériser la matière première (voir 15).

(17) R. Cornubert et Maurel, ce *Bull.*, 1931, t. 49, p. 1498.

zone (18), l'α.α-dipropylcyclohexanone permet d'isoler une semicar bazone dans les conditions ordinaires (17), (19) ; mais l'α.α'-tétra-propyl-cyclohexanone n'a donné ni oxime ni semicarbazone, ceci quelle que soit la méthode utilisée (15). De plus cette cétone tétra-substituée n'a pas engendré d'alcool tertiaire avec l'iodure de méthylmagnésium au sein de l'éther, mais en a fourni un dans l'oxyde de butyle, tandis que l'α-propyl-cyclohexanone a réagi dans l'oxyde d'éthyle. La tétrapropylcyclohexanone a donné l'alcool secondaire qui lui correspond avec la même facilité que la cyclohexanone sous l'influence du sodium et de l'alcool (15).

Enfin la tétraméthylcyclohexanone fournit aisément une oxime dans les conditions ordinaires (20), mais ne donne pas de semicarbazone (20), (21) : elle donne très aisément son alcool tertiaire au sein de l'éther par réaction avec l'iodure de méthylmagnésium et engendre son alcool secondaire sous l'influence du sodium et de l'alcool absolu aussi aisément que la cyclohexanone (15). En ce qui concerne les ortho-méthylcyclohexanones, nous rappellerons que la faculté d'oximation va en diminuant à mesure que la charge méthylée augmente ainsi que cela résulte du fait que les ortho-polyméthylcyclohexanones peuvent être séparées par oximation fractionnée (20) et des mesures de vitesse de réaction de Vavon et Anziani (22) ; les oximes pures ont été isolées : α.α-diméthyl-(23), α.α'-diméthyl- (24), (25) ; α.α.α'.-triméthyl-(20), (26) cyclohexanones. Tous ces homologues inférieurs de la cétone tétraméthylée donnent aussi des semicarbazones ; α.α-diméthyl-(23), (27) ; α.α'-diméthyl-(24), (25) ; α.α.α'-triméthyl-(20), (26)-cyclohexanones. De plus la génération d'une combinaison bisulfitique disparaît dès la deuxième substitution (28).

La tétraméthylcyclohexanone, dont le spectre d'absorption est moins décalé vers le visible et dont la bande d'absorption est moins intense que chez les tétrallyl- et tétrapropyl-cyclohexanones, connaît donc une activité chimique plus grande que celle de ces deux cétones.

Purification des cétones étudiées. — Les allyl-cyclohexanones ont été obtenues par allylation de la cyclohexanone par la méthode à l'amidure et séparées par distillation fractionnée ; les écarts entre les points d'ébullition étant assez importants : (13).

(18) Vavon et Anziani, ce *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 1638.
(19) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 163.
(20) R. Cornubert, ce *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 140 et 894.
(21) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199.
(22) Vavon et Anziani, ce *Bull.*, 1927 t. **41**, p. 140 ; Anziani, Thèse Nancy, 1927.
(23) A. Haller et Cornubert, ce *Bull.*, 1927, t. **1**, p. 367.
(24) Zelinsky, *Ber.*, 1897, t. **30**, p. 1543.
(25) R. Cornubert, ce *Bull.*, 1931, t. **49**, p. 1381.
(26) Masson, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 517.
(27) Meerwein et Unkel. *Lieb., Ann.*, 1910, t. **376**, p. 152.
(28) R. Cornubert, ce *Bull.*, 1931, t. **49**, p. 1929. Toutefois Skita, *Ber.* 1923, t. **56**, p. 2234, déclare avoir isolé une α.α'-diméthylcyclohexanone par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique; cette cétone serait l'isomère trans. L'un de nous reviendra bientôt sur cette question.

	(sous 15 mm.)
Cyclohexanone	50°,5
Allyl cyclohexanone	93°
Di-allyl cyclohexanone	119°
Tri-allyl cyclohexanone	147°-148°
Tétra-allyl cyclohexanone	170°-171°

L'allyl-cyclohexanone examinée passait en trois degrés, la diallyl- en deux degrés. (Il faut noter que la diallyl-cyclohexanone est un mélange de 87 0/0 environ d'isomères I et de 13 0/0 environ de l'isomère II.) (17).

(I) H^5C^3 C^3H^5 CO   (II) C^3H^5 C^3H^5 CO

La triallyl-cyclohexauone distillait aussi en trois degrés et la tétra-allylcyclohexanone en un degré. Il faut noter que pour ces dernières cétones, la seule méthode de purification consiste à les fractionner; il n'y a pas d'autre moyen de purification, ces cétones ne donnant ni oxime ni semicarbazone.

La propyl-cyclohexanone a été isolée par hydrogénation de la précédente allylcyclohexanone (17). L'α.α-dipropylcyclohexanone III provient de sa semicarbazone et a été préparée par destruction de sa combinaison benzylidénique. L'α.α'-dipropylcyclohexanone IV provient de l'hydrogénation de l'α-allyl-α'-propylcyclohexanone obtenue par allylation de l'α-propylcyclohexanone (17). La tétrapropylcyclohexanone a été obtenue par hydrogénation de la tétraallyl- et cristallisations répétées (13).

(III) C^3H^7 C^3H^7 CO   (IV) H^7C^3 C^3H^7 CO

La tétraméthylcyclohexanone provient de la triméthylation de l'α-méthylcyclohexanone; elle a été isolée par oximation fractionnée et constitue un corps pur.

N° 81. — Couleur et structure des oximes et des semicarbazones; par Mme RAMART-LUCAS et Mme Marthe GRUMEZ.

(4.5.1933).

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet d'un grand nombre d'oximes et de semicarbazones ont permis aux auteurs de montrer que ces substances peuvent exister sous deux formes dans lesquelles le groupe fonctionnel est différent. L'une de ces formes contient deux atomes liés par plus d'une valence et peut posséder la formule

proposée par Hantzsch et Werner (avec existence possible de deux stéréoisomères). Le groupe fonctionnel oxime ou semicarbazone de l'autre forme ne contient pas d'atomes liés par plus d'une valence. Les oximes des cétones suivantes ont été étudiées : acétone, méthylnonylcétone, éthers pyruvique et triméthylpyruvique, camphre, pinacoline; les oximes des méthyl, éthyl, diéthyl, triméthyl, propyléthylméthyl, diméthylpropyl, diméthyléthyl, diméthylbutyl, diéthylméthylacétophénones. Ont été étudiées les semicarbazones des : diméthyl, méthyléthyl, diéthyl, méthylnonylcétones, de la pinacoline, du pyruvate de méthyle, de l'acide benzoylvalérique, de l'acétophénone, des méthyl, triméthyl, diméthyloctyl, diéthyl, diméthylacétophénones.

Les formules de structure que l'on doit attribuer aux oximes pour expliquer l'existence des isomères ont été bien souvent discutées sans que des conclusions entièrement satisfaisantes aient été énoncées.

Selon Beckmann les deux benzaldoximes connues auraient respectivement les formules (I) (oxime), et (II) iso-oxime. D'après Hantzsch et Werner, cette isomérie serait d'ordre stéréochimique et les deux oximes auraient les structures (III) et (IV) (syn et anti) :

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
$C^6H^5.CH{=}N.OH$	$C^6H^5.CH{-}NH$ bridged by O (CH and NH both bonded to O)	$C^6H^5CH{=}N.OH$ (C^6H^5CH over $N.OH$, double bond)	$C^6H^5.CH{=}N$ ($C^6H^5.CH$ over $OH.N$, double bond)	$R.CH{=}CH.R$ with $NH.OH$ on one CH

En fait, c'est cette dernière conception qui semble généralement adoptée. Signalons toutefois que Mme Raïkowa (1) émet l'hypothèse que les oximes qui ne se conforment pas à la théorie de Hantzsch-Werner (en ce sens que les deux stéréoisomères prévus d'après leur formule n'ont pu être obtenus) répondent à la constitution pseudo-oxime (V), pourtant remarquons que, sauf dans le cas où l'un des atomes de carbone doublement liés est uni à deux radicaux identiques, ces pseudo-oximes devraient également exister sous deux formes stéréoisomères *cis* et *trans* (nous reviendrons plus loin sur l'existence possible de cette forme).

Bien d'autres formules ont été proposées soit pour expliquer l'existence, pour les dérivés de ces oximes, d'isomères en nombre plus grand que ne le prévoit la théorie, soit encore pour tenir compte du comportement chimique ou spectral de ces dérivés. C'est ainsi par exemple que l'existence de trois éthers méthyliques de la para-nitrobenzaldoxime (pour deux de ces isomères le groupe méthyle est fixé à l'oxygène et pour le troisième il est fixé à l'azote) ne s'accorde ni avec les formules de Beckmann en ce qui regarde les éthers O-méthylés ni avec la conception stéréochimique de Hantzsch et Werner qui ne prévoit que deux isomères.

Scheibe (2) est d'avis d'écarter la forme iso-oxime de Beckmann (II) pour les éthers N-méthylés pour la raison que ces substances

(1) Mme Raikowa, *Ber.*, 1929, t. 62, p. 1626-2142.
(2) Scheibe, *Ber.*, t. 1911, 44, p. 761.

devraient être douées du pouvoir rotatoire et que tous les essais de dédoublement ont, jusqu'ici, échoué.

D'autre part, la couleur des sels de sodium des deux benzaldoximes et des para-nitro-benzaldoximes montrent que la structure des sels n'est pas la même que celle des oximes (3).

Dans le présent exposé nous n'envisagerons que la constitution des oximes et des semicarbazones, remettant à plus tard l'examen de la structure de leurs dérivés.

1. La connaissance des relations générales qui relient la couleur des composés organiques avec leur structure va permettre de préciser la nature de l'isomérie des oximes et aussi, comme nous le verrons plus loin, celle des semicarbazones.

On sait que la forme des bandes des deux stéréoisomères éthyléniques *cis* et *trans* (ou syn et anti) est sensiblement la même et que leur différence de couleur consiste en ce que ces bandes occupent des positions légèrement différentes. Le glissement de la courbe d'absorption de l'un des isomères par rapport à celle de l'autre vers le rouge, est relativement faible et n'excède pour aucun cas connu environ cent Ångstroms (100 Å).

Cette considération permet déjà d'écarter l'hypothèse d'une stéréoisomérie dans le cas où les courbes d'absorption de deux isomères ont une allure générale très différente (forme et position).

La détermination de l'absorption des deux benzaldoximes fondant respectivement à 30° et à 101° montre, par exemple, que l'on peut attribuer à ces substances les formules stéréo-chimiques de Hantzsch-Werner car la forme des bandes de ces deux oximes est pratiquement la même et le déplacement de l'une des courbes par rapport à l'autre est faible.

Il en est de même en ce qui regarde les deux para-nitro-benzaldoximes fondant à 175° et à 129° (4). Enfin nous pouvons encore citer le cas des deux para-méthoxybenzophénones-semicarbazones fondant à 180° et à 151° pour lesquelles le décalage des courbes d'absorption est de moins de 50 Å (expérience inédite de l'une de nous avec Mme Bruzau).

Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune détermination d'absorption n'avait permis de mettre en évidence l'existence d'oximes pour lesquelles le groupe fonctionnel est différent.

2. Nous avons mesuré l'absorption d'un grand nombre d'oximes correspondant à des cétones de séries tout à fait différentes : cétones de la série grasse, $CH^3.CO.(CH^2)^n.CH^3$, éthers cétoniques, acétones substituées, alcoylacétophénones, etc., et nous avons acquis la certitude que ces substances non seulement peuvent exister sous les deux formes stéréoisomères prévues par l'hypothèse de Hantzsch-Werner, mais aussi sous une autre forme où le mode d'enchaînement des atomes qui constituent le groupement fonctionnel est différent.

Il est à penser que ces différentes formes existent en solution à l'état d'équilibre, la proportion des formes présentes étant condi-

(3) Oscar Lisle Brady, *J. Chem. Soc.* (2), 1914, t. 105, p. 2104.
(4) Oscar Lisle Brady, *loc. cit.*

tionnée par la structure du reste de la molécule, la nature du solvant, et, selon la loi de Gibbs et Van't Hoff, par la température.

Nous verrons que, d'après les mesures d'absorption, l'une des formes sous lesquelles se présentent les oximes doit contenir un groupe non saturé (forme *absorbante*).

Pour ces substances, la formule de Beckmann (I) Hantzsch-Werner, ou celle proposée par M[me] Raikowa (V) conviennent l'une et l'autre (ces substances pouvant donner suivant les radicaux fixés sur l'atome de carbone lié au groupe fonctionnel, deux stéréoisomères).

Les déterminations spectrales ont mis en évidence l'existence d'une autre forme (forme *transparente*) qui ne posséderait pas d'atome de carbone doublement lié soit avec l'atome d'azote, soit avec un autre atome de carbone (forme *transparente*) en sorte que pour cet isomère la formule de Beckmann (iso-oxime) (II), ou encore celle d'un dérivé nitrosé (mais moins probable) peut être admise.

3. Si les formules de structure que l'on doit attribuer aux oximes ont été comme nous l'avons dit souvent discutées, il n'en est pas de même en ce qui concerne la structure des semicarbazones et il semble bien que, pour ces composés, seule l'isomérie stéréochimique ait jusqu'ici été envisagée.

La détermination de l'absorption dans l'ultraviolet de nombreuses semi-carbazones nous a permis d'établir que, comme pour les oximes, la conception stéréochimique ne suffit pas à expliquer les faits et que, non seulement ces substances peuvent exister sous deux formes stéréoisomères, mais encore, comme les oximes, sous au moins deux formes dans lesquelles les groupes fonctionnels sont différents.

L'une de ces formes (*forme absorbante*) contiendrait un groupe non saturé, et la structure I ou II (cette dernière seulement dans certains cas) pourrait être admise.

Une autre forme ne contiendrait pas d'atome non saturé (*forme transparente*) : on peut attribuer à cette substance la structure d'une hydrazine ou d'une triazolidone.

En définitive les mesures d'absorption d'oximes et de semicarbazones ont montré que ces substances existent sous des formes différentes dans lesquelles les groupes fonctionnels ne sont pas les mêmes.

L'une de ces formes (forme *absorbante*) contient un groupe non saturé. Les oximes et les semi-carbazones ayant cette forme possèdent donc soit le groupe A, soit le groupe B (nous discuterons par la suite laquelle de ces deux structures correspond aux faits observés).

Le groupe fonctionnel de l'autre forme (forme *transparente*) ne contient pas d'atomes liés par plusieurs valences (le CO du groupe -CO.NH- des semicarbazones est présent dans les deux formes et ne crée par conséquent pas de différence d'absorption).

On peut attribuer aux oximes de cette forme la structure C (iso-oxime de Beckmann) :

(A) $>C{=}N-$

(B) $>C{=}C.NH-$

(C) $>C$—NH, O

(D) $>C$—NH, N.CO.NH^2

(E) $>C$—NH, $>NH$, NH.CO

Enfin les semicarbazones ayant la forme *transparente* peuvent posséder soit le groupe (D) (hydrazinique) soit le groupe E (triazolidone). Pour ces formes transparentes des semicarbazones nous ne pouvons encore décider laquelle des deux structures D ou E convient à ces substances.

Nous exposerons d'abord le résultat de nos mesures et nous discuterons ensuite, pour chaque série, les formules que l'on peut attribuer aux oximes et aux semicarbazones étudiées, d'après ce que l'on sait sur les relations entre la couleur et la structure des composés organiques.

Absorption des oximes.

Oximes de la série grasse.

4. Nous avons tout d'abord déterminé la couleur « limite » des oximes simples. Pour cela nous avons mesuré l'absorption d'oximes à chaîne normale de poids moléculaire différent : diméthylcétoxime, méthylnonylcétoxime préparées à l'état très pur par Mlle Hoang-Thi-Nga.

Nous avons pu constater que :

1° Les absorptions de ces deux oximes, pour un même solvant, (alcool, hexane) sont pratiquement identiques. On peut donc considérer l'absorption de la diméthylcétoxime comme étant « l'absorption limite » de la fonction oxime.

2° La couleur de ces substances est notablement différente suivant le solvant dans lequel elles sont dissoutes. L'absorption se déplace vers le visible quand on passe de la solution hexanique à la solution alcoolique et de cette dernière à la solution aqueuse. La bande de la solution aqueuse se trouve plus près du visible, par rapport à celle de la solution hexanique. en moyenne de 140 Å. Dans la figure (I) sont données les courbes de la diméthylcétoxime dans l'hexane (1), dans l'alcool (2), dans l'eau (3), celle de la méthylnonyl-cétoxime dans l'alcool (4).

5. Afin de connaître l'influence exercée par certains groupes d'atomes situés en α vis-à-vis de la fonction oxime, nous avons mesuré les oximes : du camphre, de la pinacoline, de l'acide lévulique, du diméthylacétylacétate d'éthyle, du diacétyle (diméthylglyoxime), des éthers pyruvique, et triméthylpyruviques.

Cette étude a montré que :

1° L'accumulation des radicaux alcoyles sur les atomes de carbone en α vis-à-vis de la fonction ne change sensiblement pas la

couleur « limite » de la fonction oxime. La courbe d'absorption de la pinacoline-oxime est tout à fait semblable à celle de la diméthylcétoxime, la camphoroxime est très légèrement plus transparente que la pinacoline-oxime.

2° La présence d'un groupe carboxyle en γ vis-à-vis de la fonction oxime n'exerce également aucune influence appréciable sur l'absorption. La courbe de l'oxime de l'acide lévulique occupe sensiblement la même position que celle des oximes simples.

Dans la figure 2 sont représentées les courbes : de la camphoroxime (1) de la pinacoline-oxime (2), de l'oxime de l'acide lévulique (3) et de l'oxime du diméthylacétylacétate d'éthyle (4) en solution alcoolique. La courbe d'absorption de ce dernier produit est, pour les plus faibles longueurs d'onde, un peu déplacée vers le visible par rapport à celle de la diméthylcétoxime.

L'expérience montre que l'oxime de l'éther pyruvique a une absorption franchement différente de celle de l'oxime de l'acide triméthylpyruvique comme on peut le voir sur la figure 3 où se trouvent tracées les courbes de l'oxime de l'éther pyruvique (I) et de l'éther triméthylpyruvique (2) en solution alcoolique.

Enfin la mesure de l'absorption de la diméthylglyoxime (*fig.* I, *courbe* 7) révèle que deux fonctions oxime en position α exercent une influence mutuelle très appréciable.

Oximes des acétophénones,

6. Nous avons mesuré l'absorption des oximes des substances suivantes : propiophénone, butyrophénone, diéthylacétophénone, triméthylacétophénone, propyléthylméthylacétophénone, diméthylpropylacétophénone, diméthyléthylacétophénone, diméthylbutylacétophénone, diéthylméthylacétophénone.

Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes : toutes les monoalcoylacétophénones-oximes, ont sensiblement la même absorption (*fig.* IV, *courbe* 1).

Il en est de même en ce qui regarde les trialcoylacétophénones-oximes, toutes ces substances ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption (*courbe* 2), quels que soient les radicaux alcoyles.

Enfin nous avons constaté que la diéthylacétophénone-oxime a une absorption qui est intermédiaire entre celle des monoalcoylacétophénones- et celle des trialcoylacétophénones-oximes (*courbe* 8).

Formule de structure des oximes d'après leur couleur.

7. *Oximes simples.* — Bien qu'il semble assez difficile de déterminer la structure des oximes simples (ne contenant qu'un groupe fonctionnel), étant donné qu'elles ne possèdent pas de bandes ayant un maximum d'absorption dans l'ultraviolet moyen, on peut tout de même observer que ces substances sont plus absorbantes que les dérivés éthyléniques tels que le triméthyléthylène (*fig.* I, *courbe* 5) que le vinyl-oxy-éthyl (*courbe* 6), et que la courbe de la diméthylglyoxime (*courbe* 7) est plus proche du visible que celle du butanediène (d'après Scheibe) (*courbe* 8).

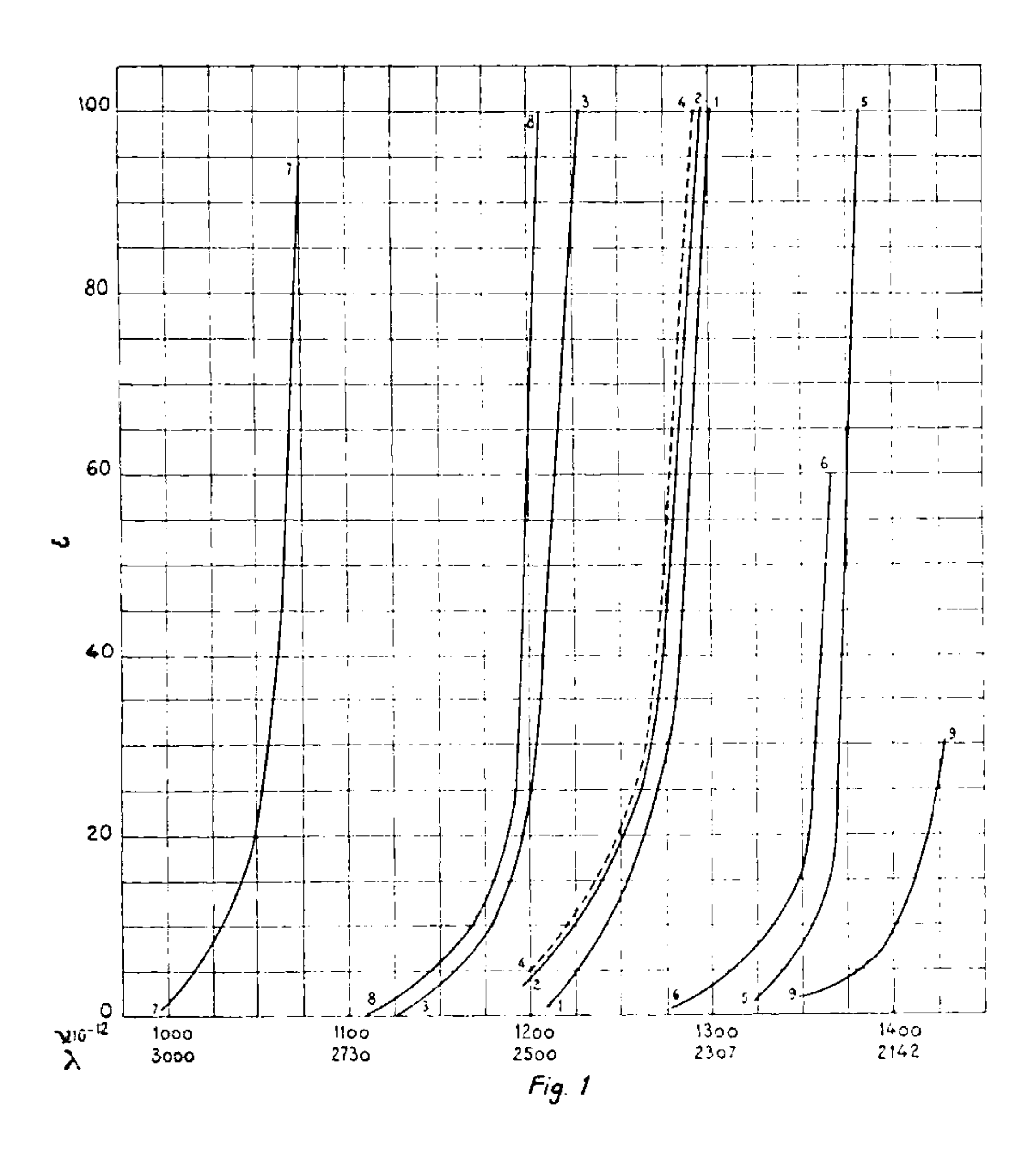


Fig. 1

Nous pouvons également signaler qu'un oxyde d'éthylène comme le méthyléthylépoxyéthane est plus transparent qu'aucun des produits précédents (*courbe* 9).

On peut donc en déduire que les oximes simples (diméthylcétoxime et méthylnonylcétoxime) possèdent un groupe non saturé. On ne peut toutefois définir exactement la position de la bande de cette forme non saturée, pure car, en solution, il peut exister un équilibre entre les diverses formes possibles. Ce dernier point de vue semble confirmé par le fait que la position des bandes de ces oximes change de façon très notable suivant le solvant.

L'étude de l'absorption des oximes des éthers pyruvique et triméthylpyruvique montre que ces deux oximes ont une absorption franchement différente (*fig.* III, *courbes* 1 et 2).

Cette différence de couleur est telle qu'on ne peut l'attribuer à la présence des groupes CH^3 dans l'éther triméthylpyruvique, puisque

les oximes de la pinacoline et du camphre ont une absorption très voisine de celle de l'acétone. La figure II contient les courbes des oximes du camphre (1), de la pinacoline (2), de l'acide lévulique (3) et de l'éther diméthylacétylacétique. On ne peut, et pour les mêmes raisons (voir 1), invoquer une différence de structure d'ordre stéréochimique.

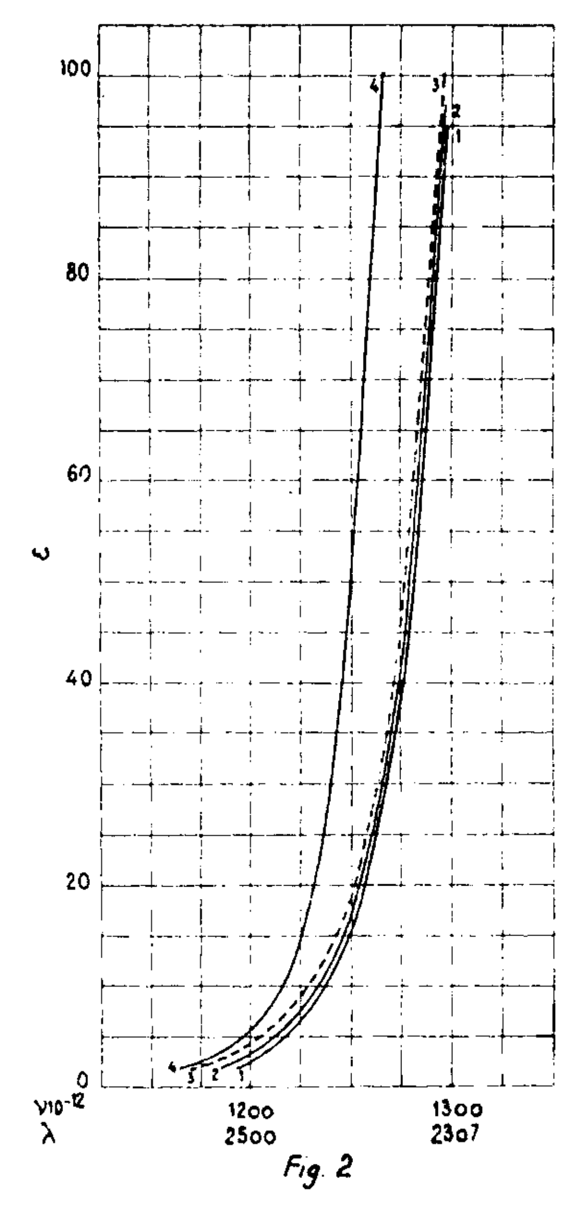


Fig. 2

Si l'on compare (comme cela a été fait pour les oximes simples les courbes d'absorption de ces substances à celles des acides α-éthyléniques : crotonique (*fig.* II, *courbe* 3), diméthylacrylique (*courbe* 4), triméthylacrylique (courbe 5), β-éthoxycrotonique (*courbe* 6) (cette dernière, d'après Grossmann) on constate que l'oxime de l'éther pyruvique est plus absorbant que l'un quelconque de ces acides.

On doit donc admettre que l'oxime de l'éther pyruvique existe en solution sous une forme non saturée (forme *absorbante*) possédant l'un des groupes A ou B et que, sans pouvoir situer avec cer-

titude la position de la courbe correspondante à cette forme (la solution pouvant être un mélange de plusieurs formes en équilibre), elle se trouve plus près du visible que les courbes des acides α-éthyléniques.

En ce qui regarde la position de la bande de la solution de l'oxime de l'éther triméthylpyruvique (*fig.* III, *courbe* 2), on observe qu'elle se trouve dans un ultraviolet plus lointain que l'un quelconque des acides α-éthyléniques.

Il semble dès lors raisonnable d'admettre que cette oxime existe sous une forme saturée (forme transparente) (contenant le groupe C) et que, si la solution contient un mélange des deux formes, la forme absorbante s'y trouve en faible quantité.

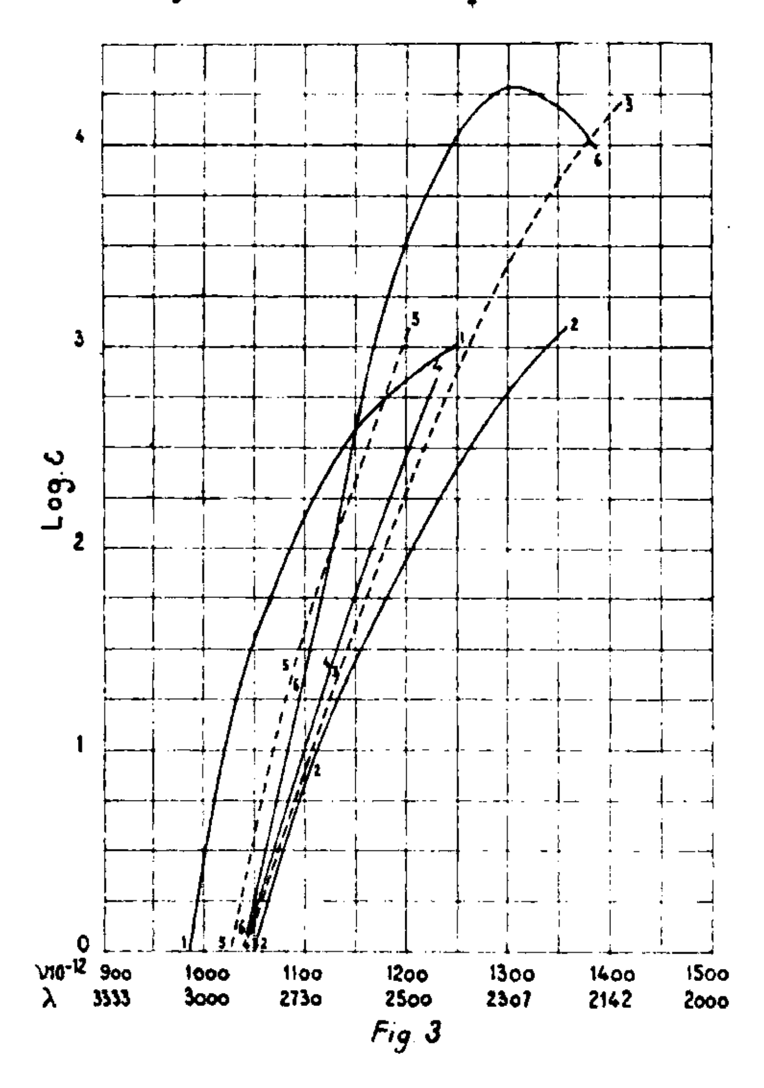


Fig 3

7. *Oximes des acétophénones.* — L'étude des acétophénones-oximes dont les bandes ont des formes bien caractérisées va nous permettre de mieux préciser les formules de structure des oximes d'après leur absorption.

On constate tout d'abord ainsi que nous l'avons dit plus haut que toutes les alcoylacétophénones-oximes étudiées ont la même absorption (*fig.* IV, *courbe* 1), et que de même, toutes les trialcoylacétones-oximes ont pratiquement la même couleur (*courbe* 2).

SI l'on compare l'absorption d'une acétophénone-oxime et celle d'une trialcoylacétophénone-oxlme, on remarque entre ces deux oximes uue telle différence de couleur (forme et position des bandes) que l'on ne peut songer pour l'expliquer ni à une influence des radicaux alcoyles ni à une influence d'ordre stéréochimique.

En ce qui regarde l'absorption des alcoylacétophénones-oximes (forme absorbante) elle se rapproche de celle que possède une molécule ayant un groupe non saturé fixé directement sur le noyau benzénique. C'est ainsi que la courbe d'absorption de l'α-méthyl-styrolène (*fig.* IV, *courbe* 3) se rapproche beaucoup de celle des alcoylacétophénones-oximes.

Nous avons pu constater également que la benzophénone-oxime (*fig.* IV *courbe* 4) (expérience inédite de l'une de nous avec Mme Bruzau) possède une courbe d'absorption très voisine de celle du diphényl-1.1-propène (*courbe* 5).

En sorte que, pour les alcoylacétophénones-oximes une formule telle que celle de Hantzsch-Werner peut être admise (avec possibilité, dans certains cas, d'existence de deux formes stéréoisomères).

Si maintenant on examine les courbes (identiques entre elles) des trialcoylacétophénones-oximes (*fig.* IV *courbe* 2), il est impossible d'admettre dans leur formule la présence d'un groupe non saturé au voisinage du radical aromatique : la position de la

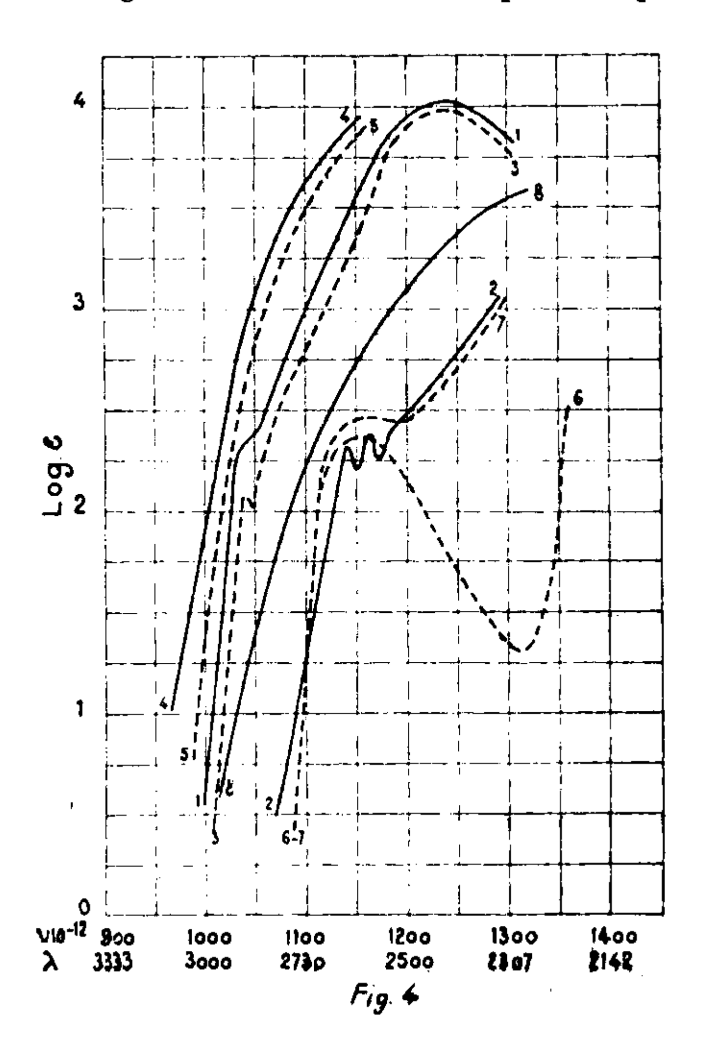


Fig. 4

bande d'absorption *la plus proche du visible de ces substances est la même que celle de l'éthylbenzène* (courbe 6). On est dès lors conduit à envisager pour ces composés une formule possédant le groupe C (iso-oxime de Beckmann).

Nous avons comparé l'absorption de ces oximes à celle du diphényl-diméthylépoxyéthane $\frac{C^6H^5}{CH^3}{>}C\underset{O}{—}C{<}\frac{C^6H^5}{CH^3}$ (*courbe* 7) (nous n'avons pu obtenir le phénylépoxyéthane à l'état pur) et nous avons pu constater qu'il existe une grande analogie dans la forme et dans la position de leurs bandes; l'intensité d'absorption de l'époxyéthane est un peu plus élevée que celle de l'oxime, mais la présence dans le premier de ces composés de deux groupes phényles explique cette différence d'intensité d'ailleurs légère.

Nous n'avons pu mesurer l'absorption que d'une dialcoylacétophénone-oxime. La couleur du composé étudié (diéthylacétophénone-oxime) se trouve être intermédiaire entre celle d'une acétophénone- et celle d'une trialcoylacétophénone-oxime, ce qui exclut l'hypothèse suivant laquelle seules les oximes n'ayant pas un atome d'hydrogène libre en α vis-à-vis du groupe fonctionnel pourraient avoir la forme transparente.

Nous verrons d'ailleurs que, dans le cas des semicarbazones, les dérivés des dialcoylacétophénones ont les deux formes : *absorbante et transparente*.

Si l'on admet que, en solution, ces deux formes existent à l'état d'équilibre, on peut expliquer la transposition de Beckmann en admettant une isomérisation analogue à celle qui s'effectue avec les oxydes d'éthylène.

Couleur et constitution des semicarbazones.

Semicarbazones de la série grasse.

Les recherches faites sur les semicarbazones sont tout à fait semblables à celles que nous venons d'exposer en ce qui regarde les oximes.

Nous avons commencé par déterminer la couleur « limite » des semicarbazones à chaîne normale en mesurant des substances de poids moléculaires différents.

Nous avons mesuré l'absorption des semicarbazones : de l'acétone, de la méthyléthylcétone (*fig.* V, *courbe* 1), de la diéthylcétone, et de la méthylnonylcétone (*courbe* 2). Les absorptions de tous ces composés sont identiques aux erreurs d'expérience près.

Comme pour les oximes, l'accumulation de radicaux alcoyles au voisinage du groupe fonctionnel ne modifie pas la couleur de ces substances ; la semicarbazone de la pinacoline a pratiquement la même absorption que la semicarbazone de l'éthylméthylcétone.

Nous avons également mesuré l'absorption de la semicarbazone du pyruvate de méthyle (*courbe* 4). L'influence mutuelle du groupe éther-sel et de la fonction semicarbazone a pour effet de déplacer

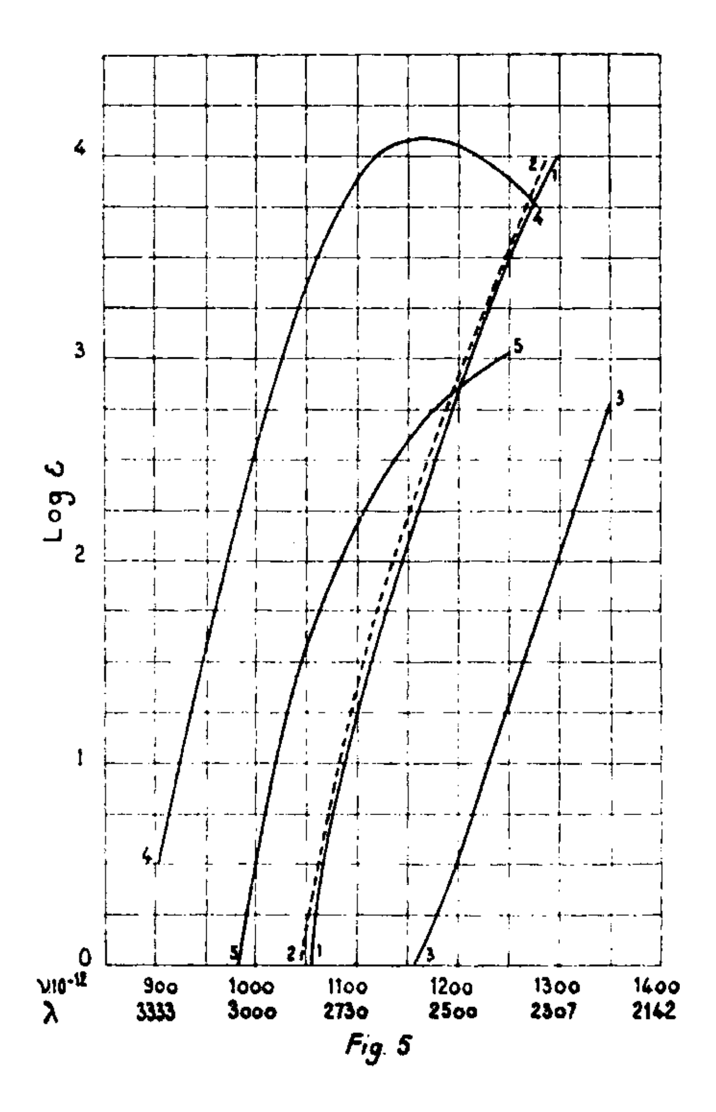


Fig. 5

fortement la courbe d'absorption des semicarbazones vers le visible.

Il est à remarquer qu'une semicarbazone est plus absorbante que l'oxime dérivée de la même cétone. La bande d'absorption correspondant à la couleur « limite » de la fonction semicarbazone se trouve donc située plus près du visible que celle de la couleur « limite » de la fonction oxime.

Dans la *figure* 5 se trouvent tracées les courbes de l'oxime de la méthylnonyl-cétone (*courbe* 3) et celle de l'oxime de l'éther pyruvique (*courbe* 5),

Nous avons ensuite mesuré l'absorption des semicarbazones des acétophénones suivantes : acétophénone, éthylacétophénone, propylacétophénone, diméthylacétophénone, diéthylacétophénone, méthyléthylacétophénone, diéthylméthylacétophénone, octyldiméthylacétophénone et de l'acide benzoylvalérique.

Ici encore, comme pour les oximes, nous avons constaté que toutes les semicarbazones des monoalcoylacétophénones ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption, et que, de même, toutes les semicarbazones des trialcoylacétophénones ont une absorption comparable. Nous donnons *figure* 6 la courbe d'absorption des semicarbazones : de l'éthylphénylcétone (*courbe* 1), de la

triméthylacétophénone (*courbe* 2), et de la diméthyloctylacétophénone (courbe 3).

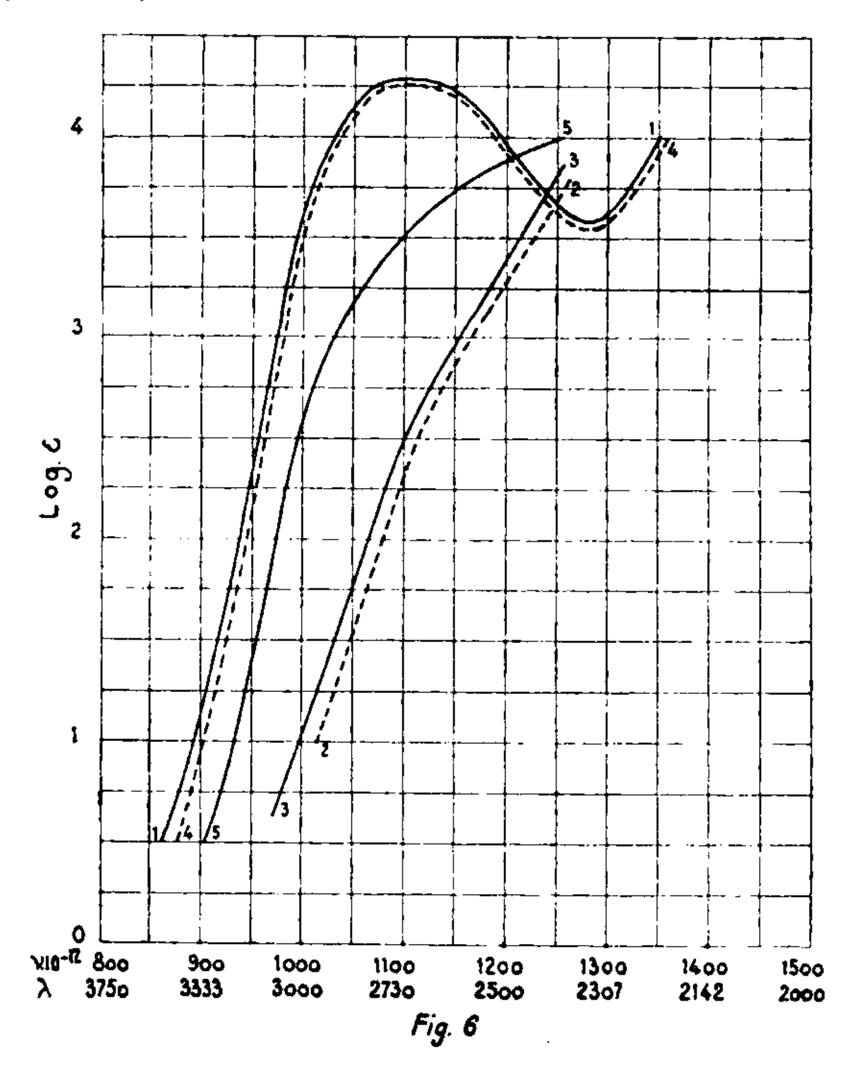


Fig. 6

Si l'on examine ces courbes, on observe que la courbe de la semicarbazone de l'éthylphénylcétone n'a ni la forme ni la même position que celle de la triméthylacétophénone-semicarbazone et qu'elles ne peuvent par suite correspondre à des substances ayant une même structure.

En ce qui regarde les dialcoylacétophénones-semicarbazones, nous avons constaté que, suivant les cas, elles ont tantôt une absorption qui est voisine de celle des monoalcoylacétophénones-semicarbazones, tantôt un spectre qui se rapproche de celui des trialcoylacétophénones-semicarbazones. Nous donnons *figure* 6 la courbe de la diéthylacétophénone-semicarbazone (*courbe* 4) et celle de la diméthylacétophénone-semicarbazone (*courbe* 5).

Les solutions de ces substances semblent donc être formées, en quantité variable, d'un mélange de deux formes dont l'une correspond comme structure à celle des alcoylacétophénones-semicarbazones (forme *absorbante*), et l'autre à celle des trialcoylacétophénones-semicarbazones, forme *transparente*.

Ajoutons que l'une de nous avec Mme Bruzau (expériences

inédites) a réussi à séparer par cristallisations fractionnées, dans le cas de la méthyldésoxybenzoïne, deux semicarbazones isomères fondant respectivement à 159° et à 212°. Si l'on mesure l'absorption d'une solution fraîche de chacune de ces semicarbazones, on constate que la couleur de la solution de l'isomère fondant à 212° correspond à celle d'un mélange constitué par une petite quantité de la forme transparente à côté d'une forte proportion de la forme absorbante.

La solution de l'isomère fondant à 159° possède une absorption qui correspond à celle d'un mélange des deux formes mais où prédomine de beaucoup la forme transparente.

Structure des semicarbazones d'après leur couleur.

En tenant compte de la différence de couleur entre l'oxime et la semicarbazone d'une même cétone, on constate pour les semicarbazones, un phénomène tout à fait semblable à celui observé pour les oximes.

Ici encore, les semicarbazones des alcoylacétophénones étudiées ont une absorption qui révèle la présence dans leur molécule d'un groupe non saturé fixé directement sur le noyau aromatique (forme *absorbante*), alors que le spectre des semicarbazones des trialcoylacétophénones correspond à un produit dans lequel l'atome de carbone fixé sur le noyau aromatique est saturé (forme *transparente*). [Comparer les courbes de l'oxime (*fig.* IV, *courbe* 1) et de la semicarbazone (*fig.* V, *courbe* 1) d'une alcoylacétophénone, celles de l'oxime (*fig.* IV, *courbe* 2) et de la semicarbazone (*fig.* VI, *courbe* 2) d'une trialcoylacétophénone.]

Pour représenter la structure d'une alcoylacétophénone semicarbazone de forme *absorbante*, on peut donc admettre soit la formule usuelle (I) soit encore la formule (II), l'une et l'autre pouvant exister sous deux formes stéréoisomères syn et anti (suivant la nature de R et R') :

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{l} R.C.R' \\ \;\;\;\| \\ \;\;\;N.NH.CO.NH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \begin{array}{l} R.C{=}CH.R' \\ \;\;\;| \\ \;\;\;NH.NH.CO.NH_2 \end{array}$$

$$\text{(III)}\quad \begin{array}{l} {}^{R}_{R'}{>}C{-}NH \\ \;\;\;\;\;\;\diagdown\;\diagup \\ \;\;\;\;\;\;\;\;N.CO.NH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{(IV)}\quad \begin{array}{l} {}^{R}_{R'}{>}C{-}NH \\ \;\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;{>}NH \\ \;\;\;\;\;\;NH.CO \end{array}$$

En ce qui regarde la structure de la forme transparente des semicarbazones, on peut supposer soit la formule (III) soit encore la formule (IV).

D'après ce qui précède, les oximes et les semicarbazones existent sous deux formes : une forme saturée et une forme non saturée. Cette dernière forme pouvant posséder soit la structure I soit la structure II.

Examinons si les résultats exposés plus haut permettent de choisir entre ces deux constitutions.

Observons tout d'abord, que si toutes les oximes et les semicarbazones peuvent avoir le groupe I, il n'en est pas de même en ce qui regarde le groupe II. Celui-ci ne peut exister que si la cétone ou l'aldéhyde dont dérive l'oxime ou la semicarbazone possède un atome d'hydrogène libre sur le carbone situé en α vis-à-vis du carbonyle.

Les oximes et les semicarbazones des aldéhydes ou des cétones Ar.CHO, Ar.CO.Ar, etc. ne peuvent avoir la structure II.

Si l'on compare les spectres de la forme non saturée de oximes qui ne peuvent posséder que le groupe II $(C^6H^5)^2C{=}N.OH$ (par exemple) avec des carbures éthyléniques de même structure, on constate que la forme et la position de leurs bandes sont tout à fait semblables : la benzophénone-oxime (*fig.* IV, *courbe* 4) a sensiblement le même spectre que le diphénylpropène (*fig.* IV, *courbe* 5). Cela signifie que les spectres de substances contenant seulement les groupes (I)′ et (II)′ se ressemblent :

$$\begin{matrix}Ar\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>C{=}N- \quad (I)' \qquad\qquad \begin{matrix}Ar\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>C{=}CH- \quad (II)'$$

Par suite, l'étude de l'absorption des oximes ou des semicarbazones de cétones dans lesquelles le groupe CO est fixé directement sur le noyau aromatique, et qui sont susceptibles de posséder l'une ou l'autre de ces structures, ne permet pas de choisir entre les deux formules.

Pour être en état de déterminer par des mesures d'absorption, si la forme non saturée des oximes et des semicarbazones contient le groupe (I)′ ou le groupe (II)′ il était nécessaire d'étudier des molécules pour lesquelles les deux formes ont, de façon certaine, des couleurs différentes. Nous avons choisi pour effectuer cette étude la semicarbazone de la dibenzylcétone.

La forme absorbante de cette substance ne peut posséder que l'une ou l'autre des structures A et B dont les spectres doivent être très différents :

$$\begin{matrix}C^6H^5.CH^2.C.CH^2.C^6H^5\\ \|\\ N.NH.CO.NH^2\end{matrix} \quad (A) \qquad \begin{matrix}C^6H^5.CH{=}C.CH^2.C^6H^5\\ |\\ NH.NH.CO.NH^2\end{matrix} \quad (B)$$

On sait, en effet, que la position des bandes d'un corps qui possède deux radicaux : $C^6H^5.CH^2$ est sensiblement la même que celle du mélange de deux molécules de toluène (*fig.* VII, *courbe* 1) et d'une molécule possédant la couleur limite du radical lié à ces groupes benzyles (en l'espèce la couleur de l'acétone semicarbazone) (courbe 2), alors que le spectre d'une molécule telle que B est celle d'un dérivé du styrolène.

D'autre part, étant donné la mobilité des atomes d'hydrogène du groupe CH^2 fixé sur le noyau aromatique, il est à penser que si la forme B peut exister c'est bien dans un cas semblable.

Nous avons préparé la semicarbazone de la dibenzylcétone et nous n'avons pu isoler, jusqu'ici, qu'un composé fondant à 142°

et dont le spectre correspond assez nettement à la structure A (*courbe* 3).

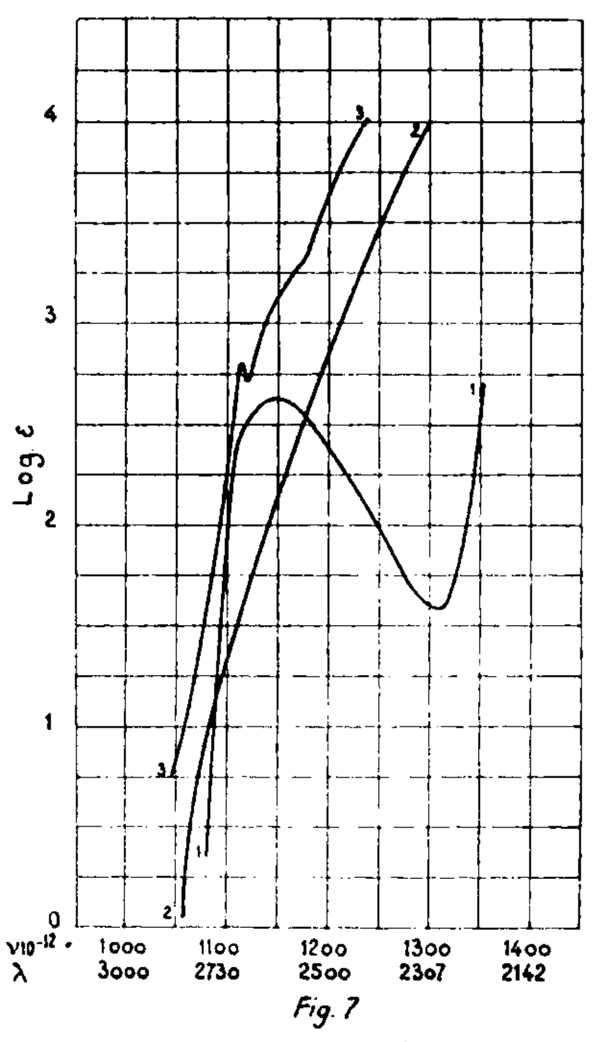


Fig. 7

Conclusions.

L'étude de l'absorption des oximes et des semicarbazones impose l'idée que ces substances peuvent exister non seulement sous deux formes stéréoisomères, mais aussi sous deux formes isomères de compensation (groupes fonctionnels différents).

L'une de ces formes (forme *transparente*) correspond à un produit saturé en ce qui concerne le groupe fonctionnel oxime ou semicarbazone. Les trialcoylacétophénones-oximes qui possèdent cette forme ont sensiblement la même absorption que l'éthylbenzène en ce qui regarde la position de la bande la plus proche du visible. et possède un spectre très voisin du diphénylépoxybutane. Pour cette forme *transparente*, la formule iso-oxime de Beckmann peut être admise pour les oximes, et la structure hydrazine ou triazolidone peut être attribuée aux semicarbazones.

La seconde forme (forme *absorbante*) a une absorption qui correspond à la présence dans le groupement fonctionnel de deux atomes doublement liés (l'éthylphénylcétoxime a une absorption

voisine de celle de l'α-méthylstyrolène, la diphénylcétoxime une absorption semblable à celle du diphénylpropène). En sorte que, pour cette forme, la formule de Hantzsch et Werner peut convenir pour les oximes et les semicarbazones avec possibilité d'existence de deux stéréoisomères.

Nous n'avons pu mettre jusqu'ici en évidence l'existence d'un dérivé possédant la structure proposée par Mme Raikowa.

Il est à présumer qu'à l'état liquide ou dissous, ces différentes formes sont à l'état d'équilibre; la proportion des formes présentes dépendant de la structure du reste de la molécule, du solvant et de la température (selon la loi de Gibbs et Van't Hoff), la grande différence des absorptions de ces composés suivant le solvant peut être attribuée au déplacement de l'équilibre suivant le milieu des formes en présence.

N° 82. — Effet Raman et Chimie. Etude de quelques oxydes d'éthylènes-α; par M. R. LESPIEAU et Mlle B. GREDY.

(13.5.1933.)

L'étude des spectres Raman de corps appartenant à une même série a permis de mettre en évidence l'existence de certaines raies dites raies « fonctionnelles », dont la fréquence se maintient, au moins en première approximation, dans tous les corps de la série, Il en est ainsi par exemple de la raie 1600 des éthyléniques, de la raie 2100 des acétyléniques vrais, etc... Nous avons étudié cette fois les oxydes d'éthylènes-α, dont le noyau C—C ressemble étroitement
\O/
à celui des carbures cyclopropaniques, dont l'étude a été faite précédemment par l'un de nous en collaboration avec MM. Bourguel et Wakeman. L'époxyéthane (oxyde d'éthylène) lui-même nous a donné, une raie forte à 1269 cm^{-1} et deux raies moyennes à 808 et 869 cm^{-1}. Nous avons constaté que la première de ces raies se retrouve presque inchangée (1244 à 1269 cm^{-1}) dans tous les oxydes d'éthylènes monosubstitués étudiés; dans l'oxyde d'isobutène, qui contient le groupement gem diméthyle, cette raie est très affaiblie; nous retrouvons ici le résultat déjà publié par Bourguel et Piaux dans l'étude des carbures alléniques avec le diméthyl-1-1-allène. Dans les oxydes disubstitués, la raie se dédouble, ce qui peut s'expliquer par l'existence d'isomères *cis-trans* par rapport au plan du noyau. Quant aux raies de la région 800-900, si elles paraissent se maintenir dans quelques-uns des corps étudiés, elles tombent dans une région beaucoup plus encombrée et il nous est presque impossible de donner des conclusions nettes à cet égard.

Un essai d'application des méthodes de calcul indiqués dans Kohlrausch pour les composés de forme X—X n'a donné aucun résultat
\Y/
utilisable pour le calcul des angles et des forces de liaison.

Plan du travail.

Nous avons étudié les spectres des différents oxydes d'éthylènes-α suivants : l'époxyéthane (oxyde d'éthylène), l'époxy-1.2-

butane (oxyde de butène-1), l'époxy-2.3-propanol (glycide), l'époxy-2.3-chloropropane (épichlorhydrine), l'époxy-2.3-bromopropane (épibromhydrine), l'époxy-3.4-butyne-1, le diépoxy-(1.2)-(5.6)-hexyne-3, le méthyl-2-époxy-1.2-propane (oxyde d'isobutène), l'époxy-2.3-butane (oxyde de butène symétrique), l'époxy-2.3-chloro-1-butane et l'époxy-3.4-chloro-5-pentyne-1.

Ces études ont été conduites avec un spectrographe déjà décrit par l'un de nous (1) et suivant le même montage. Tous les spectres sont déterminés en effectuant deux poses, l'une, avec l'écran GG³ de Schott, qui absorbe la radiation 4046,6, ses satellites et le triplet ultra-violet 3650; l'autre avec l'écran UG³ (Schott) qui absorbe le triplet 4358,3.

Nous rappelons pour mémoire les fréquences des raies excitatrices (arc au mercure) avec leur désignation usuelle :

q : 3650,1	p : 3654,8	o : 3663,3	k : 4046,6
i : 4077,8	g : 4339,2	f : 4347,5	e : 4358,3

Spectre de l'époxyéthane (oxyde d'éthylène) : (C^2H^4O)

$CH^2.CH^2$
\O/

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4265,6	k	1269	F
4517,7	e	808	F
4330,0	e	869	F
4381,8	e	1119	m
4588,3	k	2917	m
4597,0	k	2959	m
4607,6	k	3009	m
4613,6	e	1269	F

Résultats. — 808 (F), 869 (F), 1119 (*m*), 1269 (F), 2917 (*m*), 2959 (*m*), 3009 (*m*).

Epoxy-1.2-butane (C^4H^8O).

$CH^3.CH^2.CH.CH^2$
\O/

Préparation. — Nous avions d'abord utilisé un oxyde obtenu par la voie suivante : préparation du butène par déshydratation catalytique du butanol-1, fixation d'acide hypochloreux grâce à la chlorurée et enlèvement d'acide chlorhydrique par la potasse. Malgré les soins apportés à la purification de cet oxyde, il s'est toujours montré fort impur; d'une part, la déshydratation du butanol fournit des isomères, de plus, la fixation de ClOH est accompagnée de la fixation de Cl^2, en sorte que l'attaque par la potasse donne non seulement des oxydes d'éthylène mais aussi des butènes chlorés, ainsi que l'ont montré nettement les spectres obtenus.

Nous avons alors utilisé une méthode plus coûteuse mais qui a donné un produit beaucoup plus pur. Nous avons fait réagir l'aldé-

hyde chloré sur le magnésien du bromure d'éthyle et obtenu de cette façon l'alcool chloré $CH^2Cl.CHOH.CH^2.CH^3$ dont les constantes sont les suivantes :

Eb. : 141-142°	Rm calculée = 26,79
$d_{20} = 0,0738$	Rm théorique = 27,06
$n_D^{20} = 1,443$	

En traitant ensuite cet alcool chloré par la potasse, nous avons obtenu l'oxyde d'éthylène cherché.

Eb. : 64°.5	Rm calculée = 20,30
$d_{20} = 0,8309$	Rm théorique = 20,115
$n_D^{20} = 1,3848$	

Spectre de l'époxy-1.2-butane

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4086,7	p q	2892 2927	bande floue
4086,8	q	2945	m
4095,5	q	2973	m
4099,8	p q	2971 3005	bande floue
4188,2	k	836	af
4200,7	k	906	m
4264,8	k	1264	m
4292,4	k	1415	f
4300,0	k	1456	bande
4436,8	e	405	f
4446,6	e	455	tf
4450,6	e	475	tf
4502,0	e	732	m
4508,2	e	762	f
4516,2	e	802	af
4522,8	e	834	aF
4537,4	e	905	aF
4548,2	e	957	tf
4561,4	e	1021	tf
4567,6	e	1051	tf
4580,0	e	1110	f
4581,8	k	2887	f. floue
4589,4	k	2923	F
4594,1	k	2945	F
4601,2	k	2979	m
4606,2	k	3002	m
4612,5	e	1264	F
4617,4	k	3055	f
4644,6	e	1418	f
4653,8	e	1456	bande m
4660,6	e	1487	f

Résultats. — 405 (*f*), 455 (*tf*), 475 (*tf*), 732 (*m*), 762 (*f*), 802 (*af*), 835 (*a*F), 905 (*a*F), 957 (*tf*), 1021 (*tf*), 1051 (*tf*), 1110 (*f*), 1264 (F), 1415 (*f*), 1456 (bande *m*), 1487 (*f*), 2887 (*f*), 2925 (F), 2945 (F), 2976 (*m*), 3002 (*m*), 3055 (*f*).

Epoxy-2.3-propanol (glycide) : $C^3H^6O^2$.

$CH^2OH.CH.CH^2$



Ce composé a été préparé par l'action du sodium par la monochlorohydrine de la glycérine prise en excès, c'est-à-dire en utilisant la méthode de Rider et Hill :

Spectre du glycide

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4191,4	k	853	af
4200,9	k	907	af
4264,3	k	1262	m
4304,4	k	1480	f
4435,2	e	398	f
4456,8	e	505	tf
4505,4	e	748	bande
4515,4	e	788	f
4522,2	e	831	f
4527,0	e	854	af
4538,1	e	908	m
4548,3	e	957	f
4585,8	e	1138	af
4591,0	k	2930	m
4607,2	k	3005	f
4612,6	e	1265	aF
4620,5	k	3070	f. floue
4642,4	e	1404	f
4647,9	e	1429	f
4653,2	e	1454	f
4660·4	e	1487	f

Résultats. — 398 (f), 505 (tf), 748 (bande f), 788 (f), 831 (f), 854 (af), 908 (m), 957 (f), 1138 (f), 1265 (aF), 1404 (f), 1429 (f), 1454 (f), 1487 (f), 2930 (m), 3005 (f), 3070 (f. floue).

SPECTRE DE L'ÉPOXY-2.3-CHLORO-1-PROPANE (*épichlorhydrine*) : C^3H^5OCl

$$CH^2Cl.\underbrace{CH-CH^2}_{O}$$

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4086,8	q	2926	tf
4092,8	q p	2963 2927	m. floue
4099,6	q p	3003 2967	m.large
4168,4	k	723	m
4175,0	k	760	f
4262,8	k	1254	m
4289,0	k	1397	m
4401,6	e	225	f
4430,6	e	373	m
4444,6	e	445	f
4495,2	e	696	f
4500,8	e	725	F
4508,3	e	762	m
4525,8	e	848	m. bande
4538,2	e	909	af
4542,6	e	930	af
4549,8	e	965	tf
4576,8	e	1095	f
4587,0	e	1144	f. floue
4589,0	k	2921	m
4597,6	k	2961	F
4599,6	f	1258	tf et t. floue
4607,2	k	3007	TF large
4610,9	e	1256	aF
4619,6	k	3065	af
4641,6	e	1400	aF
4649,0	e	1434	f
4659,6	e	1483	f

Résultats. — 225 (f), 373 (m), 445 (f), 696 (f), 724 (F), 761 (m), 848 (bande m), 909 (af), 930 (af), 965 (tf), 1095 (f), 1144 (f),

1255 (*a*F), 1399 (*a*F), 1434 (*f*), 1483 (*f*), 2923 (*m*), 2963 (F), 3007 (*t*F), 3065 (*af*).

SPECTRE DE L'ÉPOXY-2.3-BROMO-1-PROPANE (*Epibromhydrine*) :

C^3H^5OBr

$CH^2Br.CH—CH^2$ (pont O entre CH et CH²)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4094,0	q	2970	af
4099,9	q	3006	af
4103,2	k	340	aF
4154,8	k	644	aF
4174,4	k	735	tf
4178,4	k	781	ttf
4187,8	k	838	f
4190,1	k	847	f
4202,4	k	916	m
4256,7	k	1219	m
4263,2	k	1255	aF
4487,4	k	1389	m
4295,0	k	1429	f
	e	339(?)	m
4321,4	e	199(?)	af
4386,1	f	199	tf
4396,4	e	198	m
4413,0	f	341	f
4424,0	e	340	F
4441,0	e	427	f
4444,4	e	444	f
4447,9	e	461	f
4484,1	e	643	TF
4486,4	e	654	tf ?
4507,2	e	757	m
4512,0	e	781	af
4523,6	e	838	af
4525,5	e	847	af
4439,6	e	916	aF
4546,3	e	948	af
4564,3	e	1036	f
4571,5	e	1070	f
4585,4	e	1136	af
4589,4	k	2933	af
4598,4	f	1256	f
4599,0	k	2968	F
4603,2	e	1220	aF
4607,0	k	3006	m
1610,7	e	1256	aF
4619,5	k	3065	af
4639,5	i	2968	f
	e	1391	aF
4648,4	e	1431	f
4658,4	e	1468	f

Raie d'une impureté

4689,8	e	1621	tf

Résultats. — 198 (*m*), 340 (F), 427 (*f*), 444 (*f*), 461 (*f*), 643 (TF), 756 (*m*), 781 (*af*), 838 (*af*), 847 (*af*), 916 (*a*F), 948 (*af*), 1036 (*f*), 1070 (*f*), 1136 (*f*), 1210 (*a*F), 1256 (F), 1390 (F), 1430 (*f*), 1478 (*f*), 2933 (*af*), 2969 (F), 3006 (*m*), 3065 (*af*).

Nous avons trouvé dans le spectre de cet oxyde une raie dans

la région 1600 cm^{-1}, qui doit être attribuée à une impureté éthylénique.

Etant donné le mode de préparation de ce corps: action de la potasse sur la dibromhydrine non symétrique de la glycérine, $CH^2Br.CHBr.CH^2OH$ provenant de la fixation de brome sur l'alcool allylique, nous avons pensé que la dibromhydrine initiale était peut-être souillée d'un peu de tribromhydrine $CH^2Br.CHBr.CH^2Br$, ce qui introduirait un peu de dibromo-2.3-propène dans l'oxyde; pour essayer de le vérifier, nous avons fait le spectre du dibromo-2.3-propène (épidibromhydrine), lequel donne effectivement une raie forte à 1622; cet exemple montre une fois de plus les services que peut rendre l'effet Raman pour identifier une impureté dans un composé organique.

SPECTRE DU DIBROMO-2.3-PROPÈNE : $C^3H^4Br^2$

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4099,8	k	321	f
4104,3	k	347	f
4120,9	k	446	m
4151,4	k	648	f. fl.
4160,0	k	674	af
4166,4	k	710	af
4206,7	k	941	f
4256,2	k	1216	m
4276,1	k	1325	af
4286,8	k	1382	m
4294,1	k	1424	m
4321,8	e	195 (?)	m
4331,0	e k	145 (?) 1625	aF
4386,8	e	148	m
4396,5	e	198	af
4420,0	e	320	f
4425,4	e	347	af
4444,6	e	445	m
4465,4	e	550	af
4479,4	e	620	m.l.
4490,0	e	672	m
4497,6	e	710	m
4544,3	e	941	f
4578,6	k	2881	f
4597,8	k	2962	f
4602,4	e	1216	aF
4609,9	k	3020	af. fl.
4628,8	k	3108	f. fl.
4638,5	e	1384	aF
4647,0	e	1425	f
4692,0	e	1622	F

Résultats. — 148 (*m*), 198 (*af*), 320 (*f*), 347 (*f*), 445 (*m*), 550 (*af*), 620 (**bande moyenne**), 673 (*m*), 710 (*m*), 941 (*f*), 1216 (*a*F), **1325** (*af*), 1383 (*a*F), 1424 (*m*), 1622 (F), 2881 (*f*), 2963 (*f*), 3020 (*af*), 3108 (*f*. fl.).

SPECTRE DE L'ÉPOXY-3.4-BUTYNE-1 : C^4H^4O.

$CH \equiv C.CH.CH^2$
(pont O entre les deux derniers carbones)

Ce corps a été décrit par l'un de nous dans une publication antérieure (2).

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4090,3	q	3002	f
4102,4	o q	2021 3022	f
4105,0	p	3001	tf
4128,4	o	3074	tf
4131,4	k	507	f
4135,3	k	529	f
4177,4	k	773	m
4185,5	k	819	af. fl.
4202,0	k	917	m
4223,5	k	1035	f
4235,8	k	1103	ttf
4241,4	k	1135	f
4261,4	k	1245	m. l.
4284,8	k	1374	aF
4317,7	e	217(+)	aF
4400,0	e	217	F
4427,6	k	2126	aF
4456,5	e	506	m
4461,2	e	529	af
4465,5	i	2120	af
4510,6	e	774	aF
4519,6	e	818	m
4539,3	e	915	aF
4564,8	e	1036	f
4574,2	e	1082	f
4585,4	e	1132	f. fl.
4588,8	k	2920	aF
4605,6	k	2999	F
4608,4	e	1245	F
4610,9	k	3024	F
4622,0	k	3076	f
4636,7	e	1374	m
4657,9	e	1475	m
4780,8	g	2127	tf
4790,3	f	2126	f
4803,4	e	2126	F

Résultats. — 217 (F), 506 (*m*), 529 (*af*), 773 (*a*F), 818 (*m*), 916 (*a*F), 1036 (*f*), 1082 (*f*), 1133 (*f*), 1245 (F), 1374 (*a*F), 1475 (*m*), 2126 (F), 2920 (*a*F), 3000 (F), 3023 (F), 3075 (*f*).

SPECTRE DU DIÉPOXY-1.2, 5.6-HEXYNE-3 : $C^6H^6O^2$

$CH^2.CH.C \equiv C.CH-CH^2$ (3)
(O bridging CH^2 and CH in each epoxide ring)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4108,2	p	3019	af
4261,3	k	1244	m
4283,8	k	1368	m
4403,1	e	232	m. l.
4452,8	k	2253	m
4513,2	e	786	t f
4516,4	e	803	m
4524,3	e	842	f
4533,0	e	884	m
4608,0	e	1243	aF
4622,2	k	3077	f
4634,6	e	1367	aF
4658,1	e	1477	f
4832,9	e	2253	m

Résultats. — 232 (*m*), 786 (*t f*), 803 (*m*), 842 (*f*), 884 (*m*), 1243 (*a*F), 1368 (*a*F), 1477 (*f*), 2253 (*m*), 3019 (*m*), 3077 (*f*).

SPECTRE DU MÉTHYL-2-ÉPOXY-1.2-PROPANE : C^4H^8O.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C - CH^2 \quad (\diagdown O \diagup)$$

Ce corps a été préparé à partir du chlorobutanol tertiaire $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > COH.CH^2Cl$ obtenu par action de l'acétone chlorée sur le bromure de méthylmagnésium (4).

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4088,0	q	2934	f
4093,8	q / p	2969 / 2934	af
4099,8	p	2970	f
4104,8	p	2996	ttf
4162,0	k	685	aF
4181,0	k	794	af
41[illegible],6	k	900	aF
4281,0	k	1353	m
4284,3	k	1370	f
4287,4	k	1388	af
4297,3	k	1441	f
4301,6	k	1461	f
4428,6	e	363	m
4438,6	e	461	f
4492,6	e	685	aF
4515,2	e	797	m
4537,0	e	903	F
4567,6	e	1051	f
4578,2	k	2869	f
4581,8	e	1119	f
4582,2	k	2889	f
4588,1	k	2916	TF
4588,6	e	1151	tf
4592,0	k	2935	TF
4599,5	k	2970	F
4603,9	k	2992	F
4613,4	e	1268	f
4615,3	k	3045	m
4631,5	e	1252	aF
4632,0	i	2934	f. fl.
4639,4	e	1390	aF
4644,0	i	2990	ttf
4650,1	e	1440	m
4656,4	e	1468	m

Résultats. — 363 (*m*), 461 (*f*), 685 (*a*F), 795 (*m*), 902 (F), 1051 (*f*) 1119 (*f*), 1151 (*tf*), 1268 (*f*), 1352 (*a*F), 1370 (*f*), 1389 (*a*F), 1440 (*m*), 1468 (*m*), 2889 (*f*), 2916 (TF), 2934 (TF), 2970 (F), 2992 (F), 3045 (*m*.).

EPOXY-2.3-BUTANE : C^4H^8O.

$$CH^3.CH - CH.CH^3 \quad (\diagdown O \diagup)$$

Préparation. **— Ce corps a été préparé à partir du butène et de la chlorurée par la méthode générale de Detœuf (5); il se forme dans ce cas particulier, non étudié par Detœuf, autant de dichlorure que de chlorhydrine. Ces deux corps se séparent facilement par distillation ($Eb._{dichlorure}$: 115-120, $Eb._{chlorhydrine}$: 138°).**

L'action de la potasse sèche sur la chlorhydrine obtenue $CH^3CHCl.CHOH.CH^3$ donne l'oxyde de butène symétrique très pur.

Spectre de l'époxy-2.3-butane

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4087,6	q	2931	f
4093,8	q / p	2969 / 2934	f. fl.
4104,0	o	2931	f
4197,3	k	886	m
4263,1	k	1255	m
4266,8	k	1276	m
4447,8	e	461	m
4500,7	e	725	b. m.
4511,6	e	779	m
4518,7	e	813	m
4533,9	e	888	a F
4548,6	e	959	t f
4561,2	e	1020	t f
4576,6	e	1094	f
4580,6	e	1113	ttf
4589,6	e	1156	m. l.
4590,8	k	2929	F
4599,4	k	2970	F } b. fl.
4605,4	k	2999	m } b. fl.
4610,8	e	1256	m
4615,6	e	1279	m
4631,5	i	2932	f
4646,3	e	1421	f
4653,2	e	1454	m. l.
3660,7	e	1488	f

Résultats. — 461 (*m*), 725 (*ml*), 779 (*m*), 813 (*m*), 887 (*a*F), 959 (*tf*), 1020 (*tf*), 1094 (*f*), 1113 (*ttf*), 1156 (*ml*), 1256 (*m*), 1277 (*m*), 1421 (*f*), 1454 (*ml*), 1488 (*f*), 2931 (F), 2970 (F), 2999 (*m*).

Epoxy-2.3-chloro-1-butane : C^4H^7OCl.

$$CH^2Cl.CH-CH.CH^3 \quad (\text{CH–CH ponté par } O)$$

Préparation. — L'action du dichlorure d'acroléine $CH^2Cl.CHCl.CHO$ sur le bromure de méthylmagnésium nous a donné la dichlorhydrine-1.2 de la méthylglycérine $CH^2Cl.CHCl.CHOH.CH^3$ dont les constantes sont les suivantes :

Eb_{14} : 81°
$D^{22} = 1,280$
$n^D_{22} = 1,4784$

Rm calculée = 31,65
Rm théorique = 32,049

En enlevant ClH par la potasse, on obtient l'épichlorhydrine cherchée, $CH^2Cl.CH-CH.CH^3$ (CH–CH ponté par O) :

Eb. : 129°
$D^{21} = 1,0872$
$n^D_{21} = 1,435$

Rm calculée = 25,56
Rm théorique = 24,78

Spectre de l'époxy-2.3 chloro-1-butane

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4422,4	e	332	m
4440,2	e	422	f
4443,4	e	439	f
4451,2	e	478	tf
4451,8	e	496	f
4502,5	e	735	aF
4512,2	e	782	tf
4516,3	e	802	tf
4519,2	e	816	tf
4528,4	e	860	m
4537,0	e	903	f. fl.
4558,0	e	1005	f
4570,0	e	1060	f. fl.
4586,4	e	1140	f
4591,1	k	29 0	m
4599,4	k	2970	F
4608,4	e	1244	m
4608,6	k	3014	m
4612,0	e	12 2	deux raies moy. ou bande large
4614,3	e	1272	
4646,4	e	1421	bande moy.
4652,2	e	1449	

Résultats. — 322 (*m*), 422 (*f*), 439 (*f*). 478 (*tf*), 496 (*f*), 735 (*a*F) 782 (*tf*), 802 (*tf*), 816 (*tf*), 860 (*m*), 903 (*f*), 1005 (*f*), 1060 (*f*), 1140 (*f*), 1244 (*m*), 1262-1272 (*m*), 1421-1429 (*m*), 2930 (*m*), 2970 (F), 3014 (*m*).

Epoxy-3.4-chloro-5-pentyne-1 : C^5H^5OCl.

$$CH^2Cl.\underbrace{CH-CH}_{O}.C{\equiv}CH$$

Préparation. — Ce corps a été préparé par la méthode déjà indiquée par l'un de nous (6), à savoir, par l'action du dichlorure d'acroiéine sur le magnésien de l'acétylène; ce magnésien ayant été préparé lui-même à partir du bromure d'éthylmagnésium, il y était resté un peu de C^2H^5MgBr, aussi a-t-on eu en même temps l'oxyde saturé $CH^2Cl.\underbrace{CH-CH}_{O}.C^2H^5$. Mais par rectification on a obtenu une portion composée en très grande partie par l'oxyde acétylénique. $CH^2Cl.\underbrace{CH-CH}_{O}.C{\equiv}CH$, car la forte intensité de la raie acétylénique (2128 cm^{-1}) observée permet d'affirmer que s l'impureté saturée existe, c'est en très petite quantité.

Spectre de l'époxy-3.4 chloro-5 pentyne-1

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4087,0	k	243	f
4100,8	p q k	2976 3011 325	f. fl.
4261,8	k	1244	f
4265,0	k	1265	f
4293,2	k	1419	f
4296,2	k	1436	f

Spectre de l'époxy-3.4 chloro-5 pentyne-1 (suite)

Longueur d'onde	Raie excitatrice	Fréquence Raman	Intensité
4313,8	e	242 (÷)	f
4325,3	e	176 (¦)	f. l.
4333,5	e	132 (··)	f
4383,6	e	132	f
4392,6	e	178	m.l.
4404,6	e	240	m
4421,0	e	325	m
4427,5	e	357	tf
4428,2	k	2129	F
4432,8	e	385	af
4502,8	e	736	b. f.
4507,6	e	759	af
4513,6	e	789	tf
4517,8	e	809	tf
4532,2	e	880	m
4539,6	e	916	af
4544,7	e	941	tf
4550,8	e	970	f
4567,1	e	1048	f
4574,2	e	1082	f
4582,0	e	1120	tf
4597,9	e	1195	f
4598,2	k	2964	m
4607,9	e	1242	m
4609,5	k	3017	l. fl.
4613,4	e	1268	m
4623,4	e	1315	tf
4632,4	e	1357	f
4645,4	e	1418	m } fond
4649,0	e	1434	f } continu
4780,0	g	2125	ttf
4790,6	f	2128	f
4804,1	e	2128	F

Résultats. — 132 (*f*), 178 (*ml*), 241 (*m*), 325 (*m*), 357 (*tf*), 385 (*af*), 736 (*bf*), 759 (*af*), 789 (*tf*), 809 (*tf*), 880 (*m*), 916 (*af*), 941 (*tf*), 970 (*f*), 1048 (*f*), 1082 (*f*), 1120 (*tf*) 1195 (*f*), 1243 (*m*), 1267 (*m*), 1418 (*m*), 1435 (*f*), 2128 (F), 2965 (*m*), 3017 (fl. *l*).

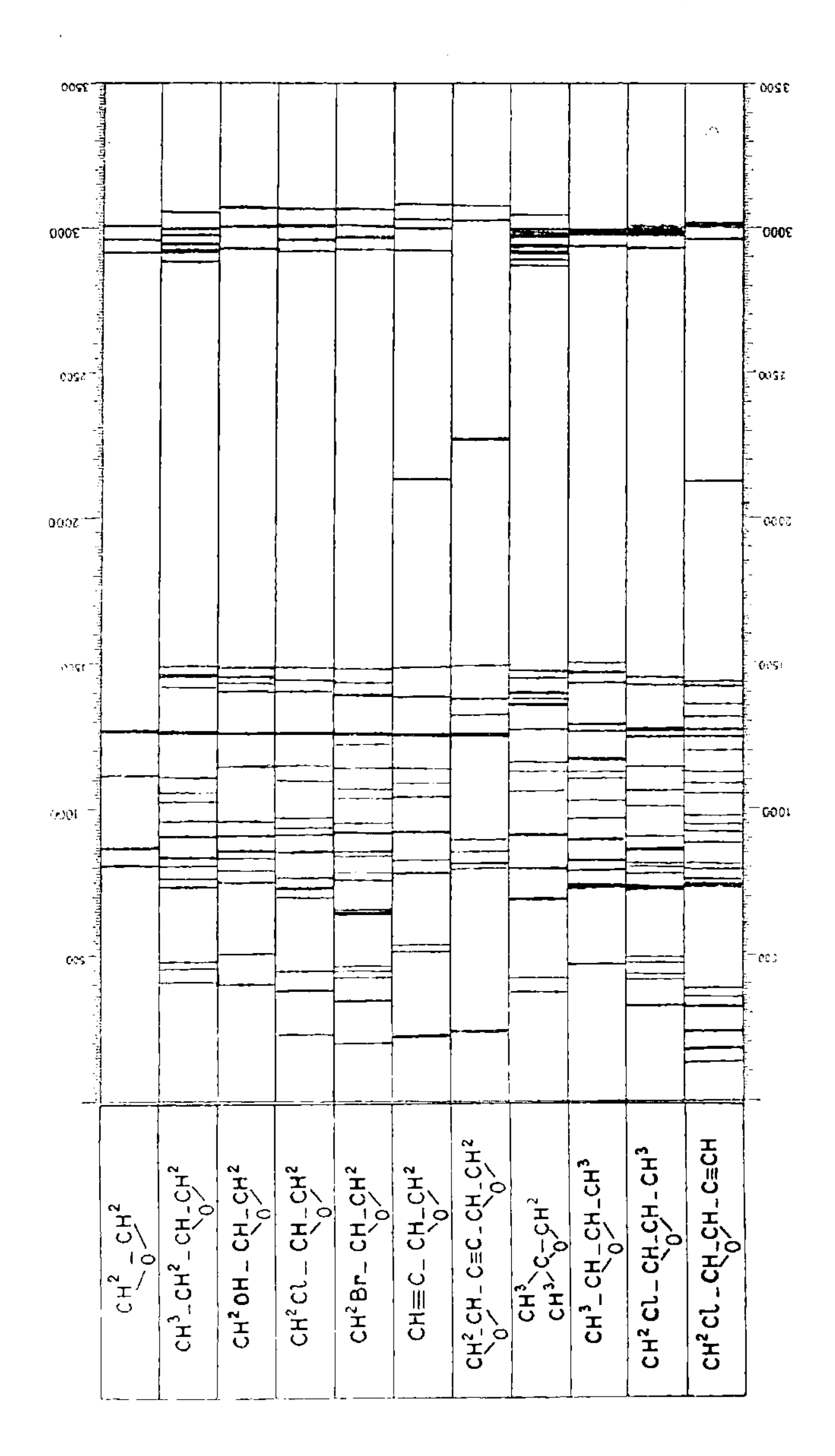
Comparaison des spectres des divers oxydes d'éthylènes.

Pour comparer facilement les divers spectres; nous les avons dessinés sur la planche I en essayant de reproduire le mieux possible l'intensité respective de chaque raie.

Spectre de l'époxyéthane. — Le spectre de l'époxyéthane se compose de 3 raies fortes et une raie moyenne dans la région des fréquences inférieures à 1500 cm^{-1} et de 3 raies moyennes dans la région 3000 cm^{-1} Nous allons essayer de voir ce que deviennent ces raies dans les homologues supérieurs.

1° *La raie 1269.* — Cette raie se retrouve d'une façon remarquable dans les spectres des 7 premiers oxydes d'éthylène elle est *très légèrement* déplacée (entre 1243 et 1269) suivant les diverses substitutions du noyau.

Pour l'oxyde d'isobutène, on ne trouve pas cette raie forte à 1268 cm^{-1} mais une raie faible à la même place. L'ensemble du spectre se distingue d'ailleurs nettement de ceux des oxydes d'éthylènes normaux, nous pensons que ce bouleversement est dû à la


3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
CH²—CH²—O
CH³—CH²—CH—CH²—O
CH²OH—CH—CH²—O
CH²Cl—CH—CH²—O
CH²Br—CH—CH²—O
CH≡C—CH—CH²—O
CH²—CH—C≡C—CH—CH²—O—O
CH³—C—CH²—CH³—O
CH³—CH—CH—CH³—O
CH²Cl—CH—CH—CH³—O
CH²Cl—CH—CH—C≡CH—O

présence du groupement gem-diméthyle. un phénomène du même genre ayant été déjà observé pour le dimétbylaliène dont le spectre est très différent de celui des carbures alléniques monosubstitués (7).

Enfin, pour les trois oxydes d'éthylène disubstitués, nous avons trouvé à la place de la raie 1269 cm^{-1} un doublet intense (1256-1277 cm^{-1}). Nous pensons que ce dédoublement est dû à la présence de deux stéréoisomères de l'oxyde, par rapport au plan du noyau C—C (pont O) ; nous avons en effet la possibilité de deux formes isomères *cis* et *trans* :



Forme cis. Forme trans.

qui doivent donner dans le spectre deux raies distinctes.

Nous n'avons pas eu malheureusement ces oxydes d'éthylène en quantité suffisante pour espérer séparer ces deux isomères par distillation ;

2° *Les raies 808, 869 et 1119.* — Ces raies se retrouvent nettement et peu déplacées dans les spectres de quelques oxydes, en particulier dans les 3 premiers. Pour les autres oxydes elles sont plus déplacées et se trouvent dans une région si encombrée qu'il est presque impossible de les identifier.

Il est remarquable que dans le spectre des 3 oxydes d'éthylènes disubstitués, on trouve une bande large de fréquence voisine de 725 cm^{-1}. Cette bande est *probablement* due au dédoublement (correspondant aux deux isomères déjà cités) de l'une des deux raies fortes ;

3° *Les raies de fréquence voisine de 3000.* — On a, dans cette région, une série de raies plus ou moins nombreuses, suivant les substitutions du noyau. Il est impossible de dire s'il existe parmi elles, une ou plusieurs raies caractéristiques du noyau oxyéthylénique.

En résumé. — La fréquence caractéristique du noyau oxyde d'étbylène-α est la fréquence voisine de 1250 cm^{-1} que l'on retrouve peu déplacée chez tous. Cette fréquence est à rapprocher de la fréquence voisine de 1200 cm^{-1} trouvée pour le noyau cyclopropanique (8) dont le noyau ressemble beaucoup à celui des oxydes d'éthylènes étudiés. Il est remarquable de constater que l'on observe aussi un dédoublement de la raie fonctionnelle (voisine de 1200) chez certains carbures cyclopropaniques disubstitués.

En ce qui concerne le calcul des angles et des forces de liaison, nous avons essayé d'utiliser les formules indiquées par Kohlrausch (9) en donnant successivement à n_1 et n_3 les valeurs 808 et 869, car n'étant pas outillés pour connaître les degrés de polarisation des raies nous ne pouvions choisir (la fréquence 1269 était attribuée à

la vibration complètement symétrique n_2 à cause de son intensité). On a alors trouvé pour les angles et les forces de liaison des valeurs trop différentes de celles connues chez les liaisons analogues pour être acceptées.

A notre demande, M. Cabannes a bien voulu étudier les raies correspondantes et il a trouvé qu'elles avaient sensiblement même intensité et même degré de polarisation, ce qui peut s'expliquer par la présence de deux vibrations n_1 et n_3 d'origines différentes mais très voisines et réagissant fortement l'une sur l'autre, pour donner les fréquences perturbées n'_1 et n'_3 qne l'on mesure dans les spectres Raman.

Ce sont les fréquences primitives non perturbées n_1 et n_3 qu'il faudrait connaître pour effectuer le calcul des angles et des forces de liaison.

Bibliographie

(1) Lespieau, Bourguel et Wakeman, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 400.
(2) Lespieau, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 442.
(3) Lespieau, *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 1367.
(4) Henry, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 494.
(5) Detœuf, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 169.
(6) Lespieau, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 557.
(7) Bourguel et Piaux, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 1060.
(8) Lespieau, Bourguel et Wakeman, *loc. cit.*
(9) Kohlrausch, *Der Smekal-Raman Effekt*, p. 172. — J. Springer, Berlin, 1931.

N° 82. — Recherches sur les oxydes organiques dissociables (XIV). Un corps violet chloré de la série du phénylène-1-1'-rubène; par MM. Charles DUFRAISSE, Raymond BURET et Raymond GIRARD.

(5.5.1933.)

On décrit le mode d'obtention et les propriétés d'un corps violet chloré, le chloro-3-phényl-3'-phénylène-1.1'-rubène, $C^{30}H^{17}Cl$.

Il est montré que ce corps s'apparente par sa constitution à un hydrocarbure violet antérieurement étudié, le diphényl-3.3'-phénylène-1.1'-rubène: un chlore y remplace un phényle en 3. L'analogie est rendue particulièrement frappante par la ressemblance des spectres d'absorption, lesquels sont presque superposables.

Il est fait un parallèle entre les deux séries de réactions génératrices qui ont ainsi convergé vers une commune architecture chimique, par des voies très différentes, et à partir de matières premières n'ayant entre elles aucune similitude, le diphénylphényl éthynylcarbinol, et le dibenzoylméthane. Il en est tiré argument en faveur de la formule générale des rubènes, qui s'adapte bien à ces transformations compliquées, et même a permis de les prévoir eu grande partie.

Partie théorique.

Le pouvoir chromophorique du groupement dibenzobifulvénique des rubènes, I. est considérablement exalté quand on lui adjoint une cyclisation supplémentaire sur noyau benzénique, du genre

de celle que l'on obtient en jetant un pont phénylénique entre les deux carbones 1.1′ (ou 3.3′), II, de manière à former un phénylène-1.1′-rubène, III.

La preuve en a été faite dans la série des triarylrubènes (1) où l'on a pu établir le pont phénylénique en éliminant de l'acide iodhydrique entre l'hydrogène ortho du phényle 1 et l'iode 1′ de l'iodo-1′-triphényl-1.3.3′-rubène, V. L'hydrocarbure qui en résulte, le diphényl-3.3′-phénylène-1.1′-rubène, VI, ne se différencie du triphényl-1.3.3′-rubène, IV, que par la position en « pont » du noyau benzénique 1. Et cependant il y a une grande différence de coloration entre les deux corps : le triphénylrubène, IV, est jaune, alors que le diphénylphénylènerubène, VI, est violet, couleur rarement atteinte par les hydrocarbures et témoignant d'un effet chromophorique intense.

I. Tétraphényl rubène (ancien rubrène)

II. Rubène phénylé en 1

III Phénylène-1-1′-rubène

IV. Triphényl-1-3-3′ rubène

V. Iodo-1′-triphényl 1-3-3′-rubène

VI Diphényl-3-3′-phénylène-1-1′ rubène

VII. Dichloro-1-1′-diphényl-3-3′-rubène

VIII. Dichloro-3-1′-diphényl-1-3′-rubène

formules stéréoisomériques

IX. chloro-3-phényl-3′ phénylène-1-1′-rubène

(1) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 529.

a) Il était souhaitable de compléter cette démonstration en la confirmant par quelque fait nouveau de même espèce. Mais il est à peine besoin de souligner que la cyclisation envisagée est d'un type assez peu courant pour n'être guère réalisable en dehors d'occasions exceptionnelles.

L'une d'elles s'est présentée au cours d'un travail ayant pour objet l'obtention de rubènes de plus en plus simples, c'est-à-dire privés successivement d'une partie ou même, si possible, de la totalité des quatre aryles situés aux sommets 1,1',3,3' dans les anciens rubènes, I. C'est ainsi qu'a été isolé un corps, le dichlorodiphénylrubène (2), où déjà deux de ces aryles étaient remplacés par des chlores, et qui répondait à l'une des formules stéréoisomériques VII et VIII.

On n'a pas encore de raison de choisir entre les configurations VII et VIII, mais, vu la facilité générale de transmutation réciproque des stéréoisomères éthyléniques, si le corps en question n'a pas d'emblée la forme VIII, rien ne l'empêche de la prendre pour réagir. Dès lors, l'analogie si frappante de cette formule avec celle du corps iodé V, donnait à supposer que le dichlorodiphénylrubène devait perdre, lui aussi, une molécule d'hydracide, en fournissant un composé, IX, analogue au corps VI, à cette différence près qu'un chlore s'y trouverait à la place d'un phényle. De plus, le chlore ayant manifesté dans le dichlorodiphénylrubène un pouvoir chromophorique comparable à celui du phényle, le nouveau composé devait avoir une coloration violette, tout comme le diphénylphénylènerubène, VI, lui-même.

C'est ce que les expériences relatées ci-dessous nous ont permis de constater. Le dichlorodiphénylrubène, quand on le chauffe au-dessus de 200°, abandonne de l'acide chlorhydrique. La substance obtenue, dont on trouvera plus loin la description, donne des solutions d'un violet intense. Le spectre d'absorption rappelle à s'y méprendre celui de l'hydrocarbure violet VI (*fig.* X). En conséquence, les deux corps doivent être considérés comme contenant le même ensemble chromophorique, ce qui confirme la constitution VI antérieurement attribuée à l'hydrocarbure violet.

b) Ce premier point étant acquis, il est instructif de se reporter aux origines si différentes de ces deux corps si ressemblants.

L'hydrocarbure violet, VI, provient, par un long détour, du diphénylphényléthynylcarbinol $(C^6H^5)^2C(OH)-C{\equiv}C-C^6H^5$. Pour l'obtenir, on forme d'abord le tétraphénylrubène ($C^{42}H^{28}$), I (3), et l'on y substitue un iode à un phényle par la suite de réactions que voici (4) : autoxydation en oxyrubène $C^{42}H^{28}O^2$, isomérisation en isooxyrubène, élimination d'un phényle, par une action tout à fait spéciale du magnésium, avec production de l'organomagnésien

(2) Ch. Dufraisse et R. Buret, *C. R.*, 1932, t. **195**, p. 962.
Par raison de simplicité, une seule formule, arbitrairement choisie, VII, a été indiquée dans cette publication (voir à ce sujet, Charles Dufraisse et Maurice Loury, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1832, la note concernant l'isomérie éthylénique des rubènes).

(3) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C R.*, 1926, t. **182**, p. 1440.

(4) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 242.

correspondant, $C^{36}H^{23}MgX$, où le métal occupe la place du phényle éjecté, puis action de l'iode qui fournit le corps iodé V. Enfin ce dernier, par un traitement aux alcalis (1), donne le composé cherché.

Quant à l'autre corps violet, le nouveau, IX, il provient, par une voie bien plus directe, du dibenzoylméthane, C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5: on forme d'abord le dichlorodiphénylrubène ($C^{30}H^{18}Cl^2$) (2), VII et VIII, qu'il suffit ensuite de chauffer, comme on vient de le dire.

Les deux systèmes de métamorphoses chimiques, on en conviendra, ne sont comparables à aucun titre. Partant de corps aussi étrangers l'un à l'autre qu'un carbinol acétylénique et une β-dicétone, ils aboutissent, après des opérations n'ayant entre elles rien de commun, à deux corps que ne rapprochent même pas leurs formules brutes : $C^{36}H^{22}$ (VI) et $C^{30}H^{17}Cl$ (IX). Comment, dès lors, soupçonner que les deux séries de réactions convergent vers une commune architecture chimique ? Comment prévoir qu'elles aboutissent à deux édifices moléculaires si ressemblants que les spectres d'absorption correspondants, de contextures pourtant compliquées, sont presque superposables (*fig.* X) ?

Rien n'est pourtant plus simple si l'on utilise les formules de constitution que nous avons proposées pour les rubènes et leurs dérivés. Ces formules expliquent régulièrement et sans défaillance les opérations génératrices des deux corps violets, quelle qu'en soit parfois la complication. Elles nous ont permis, dès que nous avons eu entrevu le dichlorodiphénylrubèue, d'attendre la production du corps violet chloré et d'en connaître à l'avance la composition, la structure et le pouvoir absorbant pour la lumière. Cette prévision, on s'en doute, a considérablement facilité la recherche et la découverte du nouveau produit.

Il y a là, pensons-nous, une nouvelle épreuve convaincante pour la validité de nos formules et, par conséquent, pour la confiance que mérite la constitution attribuée aux rubènes.

Partie expérimentale.

Préparation du corps violet chloré, $C^{30}H^{17}Cl$.

1° *A partir du dichlororubène* $C^{30}H^{18}Cl^2$ (2). — Dès qu'on le chauffe à une température voisine de 200°, le dichlororubène abandonne spontanément de l'acide chlorhydrique. Cette transformation constitue un excellent procédé de préparation ; il suffit d'éviter une trop grosse surchauffe.

Une expérience spéciale a été faite en vue de suivre quantitativement le phénomène. On a introduit 0,532 g. de dichlororubène dans un tube taré, où l'on a ensuite fait le vide. On a chauffé d'abord pendant une heure à 100°, afin d'éliminer toute trace de solvant : la perte de poids atteignait 0,0025 g., soit 0,5 0/0. On a alors porté la température à 200°, toujours sous vide : la matière a fondu et a pris une teinte violacée. Après une heure, la perte de poids était de 0,0417, soit 7,8 0/0 ; pendant la demi-heure suivante, elle était presque négligeable et, au bout d'une nouvelle heure, elle n'atteignait que 0,003 g. en supplément. Au total pour toute la

durée du chauffage il a disparu 0,0447 g. soit 8,4 0/0, alors que théoriquement la perte devrait atteindre 0,0431 g. soit 8,1 0/0, pour l'équation de transformation, $C^{30}H^{18}Cl^{2} = C^{30}H^{17}Cl + ClH$.

La matière reprise par les solvants a fourni du corps violet pur et un résidu dans lequel se reconnaissait, par ses bandes d'absorption caractéristiques, un peu de dichlororubène inaltéré. L'expérience ainsi conduite n'est évidemment pas avantageuse pour la préparation ; il est bien préférable d'éviter un chauffage aussi prolongé.

Dans une expérience de préparation, 3,70 g. de dichlororubène a fourni un premier jet de 2,7 g. de corps violet pur et un deuxième jet d'un mélange riche en ce produit.

2° *A partir du corps jaune* $C^{30}H^{20}Cl^{4}$ *intermédiaire de la préparation du dichlororubène* (2). — Il est plus simple, quand on a en vue l'obtention du corps violet, de partir, non du dichlororubène, mais de son générateur, le dérivé chloré jaune intermédiaire, $C^{30}H^{20}Cl^{4}$; on évite ainsi la perte notable de rendement qu'entraîne la préparation du rubène. Le corps violet se forme d'ailleurs pendant la préparation même du rubène, surtout en cas de surchauffe accidentelle. Il est l'un des produits accessoires normaux que l'on trouve dans les eaux-mères de purification. Il suffit donc d'orienter le traitement du dérivé jaune vers la production directe du corps violet.

Dans un ballon, on place 2 g. de corps jaune chloré et l'on fait le vide, puis on plonge brusquement dans un bain d'huile chauffé vers 280°. Après fusion, on retire du bain et l'on chauffe vers 230° pendant un temps ne dépassant pas une heure. Après refroidissement, la masse résineuse est extraite du ballon en fragments, puis broyée dans un mortier et mouillée avec de l'éther ; la cristallisation est immédiate. On lave avec le même solvant et on purifie par cristallisation dans le benzène.

Le rendement est de l'ordre de 40 0/0 en produit pur.

Propriétés.

Le chlorophénylphénylènerubène se présente sous forme de cristaux d'une coloration extrêmement foncée, presque noire.

Au microscope, les préparations cristallines présentent trois aspects, soit de petits cristaux massifs noirs, opaques, soit de grandes lames rectangulaires, transparentes, mauves, soit de longues aiguilles, transparentes aussi, et présentant une magnifique coloration violette. Les trois sortes de cristaux, recueillis séparément, correspondent à un seul et même corps.

Le point de fusion instantanée (bloc Maquenne à revêtement d'or) se trouve à 274°.

Le produit donne des solutions douées d'une coloration violette intense et rappelant de tous points la coloration du diphénylphénylènerubène (1), hydrocarbure violet, de constitution semblable à celle du corps chloré décrit ici : les courbes des spectres d'absorption sont presque superposables, comme on peut le voir figure X.

Coefficient d'absorption moléculaire. — Le coefficient d'absorption a été déterminé au moyen du spectrophotomètre Yvon sur des solutions titrant respectivement 1,05 g. et 0,175 g. au litre, la première étant examinée sous une épaisseur de 0,1 cm et la deuxième de 0,5 cm. Les deux courbes ainsi obtenues sont presque identiques.

Nous ne représentons (*fig.* X) que la courbe de la deuxième solution et, dans le tableau ci-dessous, les données correspondant à seulement quelques-uns des points les plus caractéristiques de ce graphique. La seconde courbe (en pointillé) est celle de l'hydrocarbure violet, $C^{36}H^{22}$, ou diphénylphénylènerubène (1).

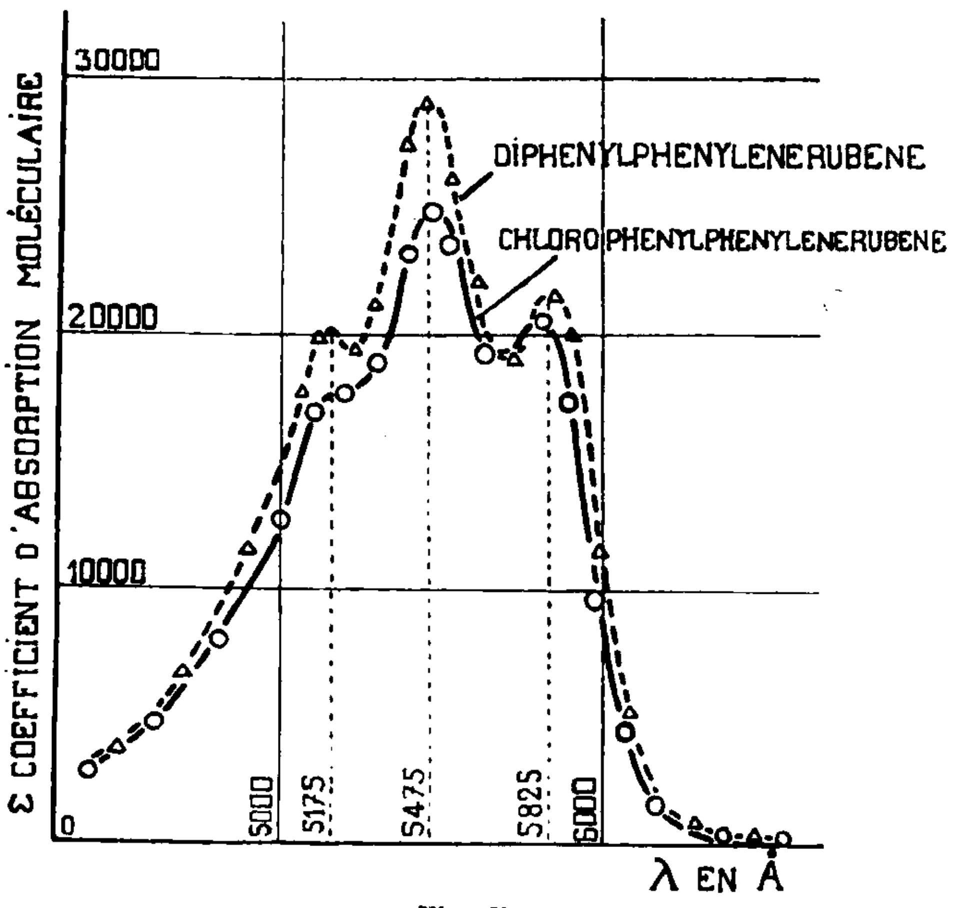


Fig. X.

Tableau des coefficients d'absorption moléculaires du chloro-3-phényl-3'-phénylène-1.1'-rubène, en solution dans le benzène à 0,175 g. au litre.

$$c = \frac{0,175}{412,6} \qquad h = 0,1 \text{ cm.} \qquad \varepsilon = \frac{4,6\,(\log \sin \theta_0 - \log \sin \theta)}{c.\,h.}$$

λ	θ_0	θ	ε	λ	θ_0	θ	ε
4400	41°22'	28°49'	2.995	5500	41°22'	2°45'	24.750
4700	»	21°14'	5.664	5700	»	5° 6'	18.900
5000	»	10°30'	12.150	5750	»	4°59'	19.120
5100	»	7° 2'	15.880	5800	»	4°31'	20.050
5150	»	6°18'	16.930	5850	»	4°28'	20.160
5200	»	6° 7'	17.200	5900	»	5°14'	18.660
5400	»	3°30'	22.350	6400	»	37° 3'	868
5450	»	2°53'	24.300				

Autoxydation. — Les solutions violettes da corps chloré, comme d'ailleurs, celles de l'hydrocarbure violet, ne sont pas stables à la lumière en présence d'air ; elles se décolorent même très rapidement. Mais ici l'autoxydation n'a pas le caractère simple de celle des rubènes non phényléniques, car le produit d'autoxydation ne s'est pas révélé comme dissociable : il y a là une particularité qui retient notre attention.

Analyses. — *Dosage de chlore* : Subst., 0,3839 g.; ClAg, 0,1330; Cl 0/0, 8,56. — *Combustion, dosage C et H.* — Subst., 0,4894 g.; CO^2, 1,5580 g.; H^2O, 0,182 g.; C 0/0, 86,8103; H 0/0, 4,161. — Théorie pour $C^{30}H^{17}Cl$: C 0/0, 87,25 ; H 0/0, 4,15; Cl 0/0, 8,59. — *Poids moléculaire.* — La détermination a été faite dans le camphre (5), en adoptant comme constante cryoscopique le nombre 400 (6), mais en s'arrangeant pour avoir un abaissement du pouvoir de congélation compris entre 4° et 10° (7). — Subst., 0,130 g.: solvant 1,997; Δt 5°,7; poids moléculaire trouvé 459. — Subst., 0,139; solvant 2,256; Δt 5°,9; poids moléculaire trouvé 417. — Calculé pour $C^{30}H^{17}Cl$: 412,6.

(Paris, Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, Laboratoire d'enseignement de la Chimie organique.)

(5) JOUNIAUX, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. 11, p. 722.
(6) RAST, *Ber.*, 1922, t. 55, p. 1051.
(7) Cf. LE FÈVRE et TIDEMAN, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1729.

LES RUBÈNES

CORPS ORGANIQUES

AYANT LA PROPRIÉTÉ D'ABSORBER PUIS DE RESTITUER L'OXYGÈNE LIBRE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 9 décembre 1932.

Par M. Charles DUFRAISSE

Professeur de Chimie Organique à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles, S^s-Directeur du Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France.

SOMMAIRE

La matière organique fixe l'oxygène, surtout à chaud, avec une énergie que matérialise dans l'esprit de chacun le phénomène banal de la combustion. Aussi n'eût-il pas paru raisonnable voilà quelques années, une matière organique s'étant combinée à l'oxygène, de prétendre lui faire restituer cet élément à l'état libre, surtout par chauffage.

C'est pourtant ce qu'ont observé Charles Moureu, Charles Dufraisse et Paul Marshall Dean (1, 2) : un hydrocarbure, le tétraphénylrubène, $C^{42}H^{28}$, absorbe l'oxygène en donnant un oxyde, l'oxyrubène, qui, chauffé, rend son oxygène à l'état libre, avec régénération simultanée du rubène.

Cette expérience révélait chez la matière organique une propriété considérée jusqu'alors comme l'apanage exclusif de la matière inorganique, la propriété de fixer réversiblement l'oxygène.

Mais la notion nouvelle, ainsi introduite dans la science, ne se bornait pas à être une simple curiosité de laboratoire : elle apportait des conséquences déjà étendues et surtout elle ouvrait un vaste champ de recherches.

Nous sommes bien loin, à l'heure actuelle, d'avoir épuisé le sujet. La première publication ne remonte d'ailleurs qu'à juin 1926 : aussi le travail est-il en pleine évolution.

Il n'en est pas moins utile de faire, dès maintenant, un premier inventaire des connaissances acquises ; c'est pourquoi j'ai accepté sans hésiter l'honneur que m'a fait le Conseil de la Société Chimique de France en m'invitant à faire cette conférence.

Ce n'est pas sans un sentiment de grande tristesse que j'aborde l'exposé d'un travail marqué à ses débuts par un cruel événement, la mort de Charles Moureu. La découverte du rubène est douloureusement associée dans mon souvenir aux premiers symptômes de la maladie qui devait emporter mon Maître. J'adresse à sa chère mémoire le pieux hommage d'une affection que les ans ne sauraient amoindrir.

Ma pensée se reporte avec gratitude sur les collaborateurs que j'ai eu la satisfaction de voir s'attacher à notre œuvre commune, et qui m'ont aidé à la porter à son état actuel de développement (*). Ce sont, dans l'ordre chronologique des publications : pour les travaux sur les rubènes : MM. Paul Marshall Dean, C. L. Butler, Gérard Berchet, Louis Girard, Antoine Willemart, Léon Enderlin, François Baylocq, Marius Badoche, Joseph Bobin, Pierre Lotte, Nicolas Drisch, Raymond Buret, Bunkichi Masumoto, Maurice Loury; pour les travaux apparentés : MM. Collin Mackall, Harold Blatt, Augustus Sherrill Houghton, Paul Gagnon : pour les travaux en cours ; MM. Paul Chovin, A. Pérez de Carvalho, Raymond Girard, Joseph-Armand Monier Jr. (**).

On a dit, avec juste raison, qu'il n'y avait qu'une seule chimie. Toutefois, il faut bien en convenir, chaque fois que s'ouvre un chapitre de la chimie, c'est tout un corps de doctrines qui s'instaure, avec ses réactions propres, ses techniques particulières et ses modes spéciaux de raisonnement : c'est donc bien réellement une chimie nouvelle qui se crée. Les rubènes n'ont pas fait exception, et il est justifié de parler d'une « chimie des rubènes » : elle va être

(*) Par un sentiment de discrétion, auquel il m'est agréable de rendre hommage, nos collègues chimistes des divers pays nous ont laissé le champ libre, de sorte que la bibliographie des rubènes se limite à nos seules publications.

(**) Ces recherches ont bénéficié, à plusieurs reprises, de l'aide matérielle venue de fondations scientifiques, officielles ou privées : je prie ceux, donateurs ou répartiteurs, à qui incombe la charge de ces subventions, de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Monsieur Delépine, Membre de l'Institut, de toutes les marques d'intérêt qu'il a bien voulu donner à ces travaux.

envisagée en premier lieu. Dans un deuxième chapitre, on étudiera l'oxydabilité spéciale des rubènes et les réactions connexes. Enfin, le troisième chapitre sera consacré à des considérations théoriques.

CHAPITRE PREMIER

CHIMIE DES RUBÈNES

Nomenclature.

Dans le système de nomenclature qui a été récemment proposé (53), on a considéré les corps de la famille des rubènes comme dérivant tous d'un même prototype, hydrocarbure réduit à la partie caractéristique du squelette, c'est-à-dire au groupement dibenzobifulvénique (*fig.* 1).

Rubène (dibenzobifulvène).
Fig. 1.

Numérotation des positions.
Fig. 2.

Cet hydrocarbure fondamental, encore inconnu, a été appelé *rubène*, nom formé en enlevant un *r* à *rubrène*, le nom qui avait été donné tout d'abord au premier des rubènes découverts : on a ainsi conservé l'étymologie primitive (***), tout en évitant les confusions entre ancienne et nouvelle dénominations.

La numérotation adoptée a été celle du corps dont la structure est la plus voisine, l'indigo. Toutefois, conformément à une suggestion de M. Grignard, on a numéroté en supplément les carbones communs aux cyles penta- et hexagonaux : on leur a attribué les chiffres 8 et 9 (*fig.* 2).

Il est à noter, en particulier, que l'ancien rubrène devient le tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène.

La nouvelle nomenclature sera seule utilisée par la suite et l'on renoncera désormais à l'ancienne terminologie provisoire, qui était encore en service jusque dans ces derniers temps.

PRÉPARATIONS

Premier mode de préparation : à partir de carbinols acétyléniques.

a) *Cas du tétraphénylrubène.* — Le tétraphénylrubène, l'ancien « rubrène », a été obtenu pour la première fois par transformation de l'éther chlorhydrique du diphénylphényléthynylcarbinol :

(***) Le nom de rubrène avait été tiré du mot latin « ruber », qui rappelle la coloration rouge de l'hydrocarbure.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}.C{\equiv}C.C^6H^5$$

Ce corps, par simple chauffage, perd une molécule d'acide chlorhydrique et le radical formé se double pour aboutir au tétraphénylrubène suivant l'équation :

$$2\left(\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}.C{\equiv}C.C^6H^5\right) \longrightarrow C^{42}H^{28} + 2ClH.$$

Ce dégagement d'acide chlorhydrique ne correspond pas à une destruction pyrogénée : il se produit déjà à la longue dès la température ordinaire. A chaud, il est accompagné d'un vif dégagement de chaleur, qui se traduit par une forte élévation de la température. Quand on plonge un thermomètre dans la masse chauffée progressivement, on observe une montée d'abord lente et en retard sur celle du bain extérieur, puis, à un moment donné, le dégagement d'acide chlorhydrique devient tumultueux, la température intérieure s'élève brusquement de plus de 100°, en même temps que la réaction prend l'allure explosive (20).

Le passage de l'éther chlorhydrique au rubène est donc fortement exothermique et c'est même ce qui constitue une des difficultés de la préparation, car une transformation aussi violente entraîne nécessairement une production abondante de matières accessoires et de résines qui nuisent beaucoup au rendement.

Les quantités relativement grandes dont on a eu besoin, ont obligé à ne pas se contenter de rendements médiocres. Aussi l'étude de la préparation a-t-elle absorbé une part notable des efforts (26).

La première idée a été de modérer la réaction trop violente en diluant la masse réagissante dans un solvant ou dans une poudre inerte. Le résultat a été franchement mauvais, ce qui n'a rien de surprenant puisque la formation du rubène exige, entre autres opérations, l'union de deux radicaux. L'écartement dû à la dilution retarde l'accouplement dans une proportion égale, d'après la loi d'action de masse, au carré de la dilution; le temps supplémentaire d'inaction ainsi laissé aux radicaux entre leur libération et leur conjonction définitive risque fort d'être utilisé par eux à des réactions irrégulières, aux dépens de la réaction normale. C'est effectivement ce que l'on constate : la dilution favorise considérablement la production de corps accessoires.

On a pensé ensuite à saturer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, par crainte que cet agent ne soit la cause, surtout à haute température, de la formation des résines. Des bases tertiaires, diméthylaniline, pyridine, quinoléine, mises en excès, n'ont pas apporté de résultat favorable. Des alcalis minéraux : chaux, chaux sodée, carbonate de sodium, bicarbonate de sodium, ont eu un effet moins défavorable, mais, toutefois, sans amélioration sur le chauffage simple.

On a alors songé à utiliser une base tertiaire, non plus en quantités massives, susceptibles de neutraliser tout l'acide chlorhydrique, mais à petites doses comme catalyseur. Un grand progrès en est résulté. C'est la quinoléine employée à la dose de 2 0/0 environ qui a produit les meilleurs effets : d'une part, la proportion de résine a beaucoup diminué et, d'autre part, on a vu disparaître des produits de la réaction un hydrocarbure incolore caractérisé par une fluorescence intense. La disparition de ce corps fluorescent apporte à elle seule une réelle amélioration de la technique, d'abord à cause de l'augmentation corrélative du rendement, mais surtout à cause de la facilité de purification, car l'hydrocarbure incolore, peu soluble, est difficile à éliminer (*) (26).

Un autre perfectionnement a consisté à chauffer à température peu élevée et pendant longtemps un mélange d'éther chlorhydrique et d'un grand excès de bicarbonate de sodium (35) : les rendements en produit pur atteignent 60 0/0.

La purification du rubène, surtout lorsqu'on n'utilisait pas les récents perfectionnements, était une opération ardue. En dehors des résines, il se trouvait accompagné de toute une série de corps généralement peu solubles comme lui-même, auxquels on a donné le nom de « satellites » et dont certains ont fait l'objet d'une étude à part. Le contrôle de la pureté se faisait par une cristallisation dans des conditions spéciales et examen au microscope.

Des expériences ont été effectuées en vue de voir si le rubène obtenu est une espèce chimique simple ou un mélange d'isomères ou d'analogues. A cet effet, on a préparé des cristaux d'assez grandes dimensions pour qu'un seul puisse suffire à déterminer le point de fusion. Comme le tétraphénylrubène est peu soluble dans les solvants usuels, on ne pouvait guère compter sur eux pour obtenir de grands cristaux : on a eu recours au naphtalène, en opérant à des températures supérieures à son point de fnsion. On fait la dissolution vers 200° et on laisse refroidir très lentement le liquide dans un bain d'huile dont on abaisse peu à peu la température en agissant sur la flamme du brûleur qui le chauffe. On décante lorsque la température est descendue vers 80°. On trie ensuite les cristaux, dont on prend successivement le point de fusion. On n'a constaté aucune différence : le rubène est donc un corps pur et non pas un mélange d'hydrocarbures colorés.

Mais ce n'est pas seulement à chaud que se forme le rubène. On l'obtient en magnifiques cristaux quand on abandonne tout simplement à l'abri de l'humidité et de l'air une solution d'éther chlorhydrique en éther anhydre. Dans ce cas, la préparation demande plusieurs mois. On obtient également des cristaux de rubène en mettant dans un flacon, sans aucune précaution, une solution éthérée du même corps chloré au contact d'une solution aqueuse d'ammoniaque ou d'amine : la durée est encore de quelques mois.

La question se posait de savoir si l'élément halogène était indispensable : il n'en est rien, car on obtient également le rubène par

(*) En ce qui concerne le mécanisme de l'action des bases organiques, voir Robin (35).

chauffage de corps non chlorés (35) tels que les éthers oxydes et les esters.

b) *Cas des autres rubènes.* — On a cherché à préparer d'autres rubènes en remplaçant les phényles par d'autres groupements dans la formule du chlorure de phényléthynyldiphénylméthyle, $(C^6H^5)^2CCl.C\equiv C.C^6H^5$, ou $\begin{smallmatrix}P\\P\end{smallmatrix}>$ - - - P ($P=C^6H^5$), soit le phényle solitaire de droite, soit l'un des deux phényles géminés de gauche, soit plusieurs de ces trois phényles à la fois.

Les radicaux aliphatiques, quelle que soit celle des trois places où on les met, empêchent toute formation de rubène. L'ensemble des réactions prend un autre tour, qui est dû vraisemblablement à la présence d'atomes d'hydrogène sur le premier carbone du radical (19).

Les phényles substitués donnent les rubènes correspondants, que le substituant soit un méthyle (19, 52), un brome (32), ou un méthoxyle (37).

En ce qui concerne les méthylbenzènes, dont une étude spéciale a été faite (19, 51, 52), les rubènes se forment quel que soit celui des trois phényles qui porte le méthyle. La seule difficulté rencontrée se produit quand la substitution porte sur l'un des deux phényles géminés : il se fait plusieurs isomères, ce qui gêne beaucoup les opérations de séparation de chacun d'eux.

Avec les restes naphtyles, on n'a obtenu avec une facilité relative un β-naphtylrubène (19) que lorsque le naphtyle remplaçait le phényle solitaire. Au contraire, sur la position géminée, les α-naphtyles paraissent opposer un obstacle à la production des rubènes : avec un seul naphtyle N, $\begin{smallmatrix}N\\P\end{smallmatrix}>$ - - - P, on obtient encore des résines manifestant la présence d'un rubène, non isolé à ce jour, tandis qu'avec deux α-naphtyles géminés, $\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}>$ - - - P, aucun indice ne laisse soupçonner la formation possible de rubène.

Mécanisme de la formation des rubènes à partir des carbinols acétyléniques.

Rien n'a été ménagé pour tâcher d'élucider le mécanisme de cette réaction singulière. Bien des obscurités restent encore ; il suffit, d'ailleurs, de comparer la structure de la molécule de départ à celle du rubène pour imaginer à quel point la transformation doit être compliquée.

Le passage de l'ester chlorhydrique au rubène (*fig.* 3) (*) :

$\begin{smallmatrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{smallmatrix}>\underset{Cl}{\underset{|}{C}}.C\equiv C.C^6H^5 \longrightarrow$ [rubène : C^6H^5 C^6H^5 / C^6H^5 C^6H^5]

Ester chlorhydrique. Fig. 3 Rubène.

(*) La formule de constitution est discutée plus loin.

comporte trois opérations essentielles : une cyclisation, une dimérisation et l'élimination de deux ClH.

La cyclisation. — La cyclisation consiste en un reploiement de la chaîne aliphatique à trois carbones sur l'une des positions ortho de l'un des noyaux qui l'enserrent. Il en résulte la création d'un cycle pentagonal accolé à un hexagone, le tout formant une figure du type indanique (*fig.* 4) :

Fig. 4

Des deux figures indaniques réalisables en bouclant le pentagone par l'une ou l'autre des extrémités de la chaîne tricarbonée (*fig.* 5 et 6).

Phényles accouplés en 1

1er schéma de cyclisation : par le carbone 1.

Fig. 5.

Phényles isolés en 1 et 3.

2e schéma de cyclisation : par le carbone 3.

Fig. 6.

la première, où les phényles sont accouplés en 1 (*fig.* 5), est manifestement incompatible avec la formule du rubène (*fig.* 3), telle qu'on l'établira plus loin, et dans laquelle les phényles sont au contraire isolés en 1 et 3. En conséquence, la cyclisation doit avoir lieu, suivant le deuxième schéma (*fig.* 6), c'est-à-dire par le carbone 3 sur l'un des phényles géminés du carbone 1, puisqu'elle aboutit à une distribution 1-3 des phényles, conforme à celle du rubène (*fig.* 3).

Ce premier renseignement étant acquis, il reste à savoir comment s'opère cette fermeture.

Elle pourrait se faire directement, par un processus d'addition à la triple liaison acétylénique (*fig.* 7), c'est-à-dire par soudure de l'un des deux carbones ortho de l'hexagone au carbone acétylénique 3, l'atome d'hydrogène se portant sur le carbone acétylénique 2 :

$$C^6H^5-\overset{1}{C}(Cl)-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-C^6H^5 \xrightarrow[\text{par addition}]{\text{Cyclisation}}$$

Fig. 7.

Elle pourrait aussi se produire, comme tant d'autres cyclisations classiques, par une sorte de double décomposition (*fig.* 8), telle l'élimination de ClH entre l'hydrogène en ortho du noyan et un chlore, lequel devrait alors occuper nécessairement la position 3, d'après ce qui vient d'être dit :

$$C^6H^5\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}(Cl)-C^6H^5 \xrightarrow{-ClH}$$

Fig. 8.

Cette conception, soutenue en particulier par Willemart et par Robin, implique une opération supplémentaire : la formation intermédiaire d'un corps chloré en 3, puisque le corps initial, l'ester chlorhydrique (*fig.* 3), est chloré seulement en 1.

Suivant Willemart (19), le oorps chloré en 3 serait un aliène formé par migration directe de l'atome de chlore (*fig.* 9).

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(Cl).C\equiv C.C^6H^5 \xrightarrow{\text{migration}} \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C=C=C(Cl).C^6H^5$$

Fig. 9.

Suivant Robin (35), ce serait un corps éthylénique dichloré, formé par addition de ClH (*) (*fig.* 10).

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(Cl).C\equiv C.C^6H^5 \xrightarrow{+ClH} \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(Cl).CH=C(Cl).C^6H^5$$

Fig. 10,

La cyclisation aurait lieu ensuite soit directement sur le corps éthylénique, soit, en deux temps, sur l'aliène chloré, formé lui-même par élimination du ClH.

Sans entrer dans une discussion détaillée de ces hypothèses, on peut signaler le rôle indispensable de l'acide chlorhydrique, qu'a fait ressortir Robin, pour la production des rubènes à partir des corps aminés (35) :

(*) L'hydracide provient du milieu réactionnel lui-même, qui en libère spontanément sous diverses influences : on a vu, entre autres, que la production du rubène en engendrait deux molécules.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{array}\!\!>\!C.C\equiv C.C^6H^5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad N<$$

ce qui donne à soupçonner une addition de l'hydracide. De plus, dans certaines séries, il a été obtenu, par addition de ClH aux esters chlorhydriques, des corps dichlorés du genre de ceux qui sont invoqués ci-dessus (35).

D'autre part, on trouvera plus loin, dans le deuxième mode d'obtention des rubènes, un argument en faveur de la formation transitoire d'un corps chloré en 3; c'est même cette hypothèse qui a inspiré l'idée de ce procédé.

Le seul moyen de trancher définitivement la controverse serait d'isoler le corps intermédiaire supposé : on n'y est pas encore parvenu.

Les dimères des esters chlorhydriques. — Par contre, on a réussi, dans deux cas particuliers, celui du bis-(bromophényl)-diphénylrubène (35) et celui du dichlorodiphénylrubène (55), à isoler un dimère de la molécule chlorée initiale. Ce sont des composés jaunes, transformables en rubènes par perte de 2 ClH (*fig.* 11).

$$\left[\begin{array}{l} Ar \\ Ar \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}.C\equiv C.Ar\right]^2 \longrightarrow \text{rubène} + 2ClH^*$$

Dimère. Fig. 11.

S'agit-il là de termes intermédiaires inévitables, ou bien de corps accessoires, formés en retour par refixation d'hydracide sur des termes plus évolués de la transformation? La réponse est péremptoire, pour l'un d'eux tout au moins, puisqu'il faut obligatoirement passer par lui dans la préparation pratique du rubène correspondant, le dichlorodiphénylrubène (55).

On doit alors se demander si les dimères de cette sorte, malgré le caractère exceptionnel de leur apparition, ne se formeraient pas plus généralement qu'on ne l'a constaté jusqu'ici et même s'ils ne constitueraient pas en quelque sorte l'un des relais imposés au cours du passage aux rubènes. Il leur suffirait, pour échapper ordinairement aux regards, d'être instables dans les conditions opératoires habituelles.

Quant à leur constitution, les données manquent pour la fixer. Tout au plus pourrait-on penser qu'ils sont cyclisés, car la perte de l'acide chlorhydrique paraît venir en dernier lieu dans la succession des trois opérations, cyclisation, dimérisation et éjection d'hydracide, qui engendrent les rubènes. C'est, du moins, ce que l'on a lieu de supposer, comme on va le voir, pour celle des deux molécules d'hydracide qui part la dernière.

Les monochlorhydrates intermédiaires de la formation des rubènes. On a obtenu, en effet, sous la forme de cristaux incolores (20, 35),

(*) L'un des aryles de la formule du dimère est remplacé par un chlore, quand il s'agit du dichlorodiphénylrubène.

un corps dont la formule résulte de l'enlèvement d'un seul ClH à celle du dimère et qui serait ainsi à tenir pour un monochlorhydrate de rubène, si l'on considère le dimère comme le dichlorhydrate.

Alors que l'on ne sait pas si le dimère est un terme nécessaire de transition dans la synthèse des rubènes, le doute n'est plus permis pour le nouveau corps, puisqu'on l'a obtenu régulièrement comme intermédiaire de la préparation de divers rubènes (35).

Cet échelon, qui doit être le pénultième de la série des termes successifs, fournit le rubène correspondant avec une facilité extrême et dans une proportion atteignant sensiblement le rendement théorique, donc, sans produits accessoires ni résine. C'est la preuve que, parvenue à ce stade-là des transformations, l'architecture moléculaire n'a plus de modifications notables à subir pour devenir celle d'un rubène. En conséquence, le corps monochloré intermédiaire a reçu la formule d'un chlorodihydrorubène (20) (*) (*fig.* 12), qui en fait réellement un monochlorhydrate, bien qu'il n'ait pas encore été obtenu en retour par chlorhydratation du rubène.

C^6H^5 C^6H^5 — C^6H^5 Cl H C^6H^5 — $-$ ClH, +réarrangement → C^6H^5 C^6H^5 — C^6H^5 C^6H^5

Monochlorydrate intermédiaire. Tétraphénylrubène.

Fig. 12.

En somme, le trajet entre les esters chlorés acétyléniques et les rubènes n'est pas encore entièrement exploré, mais il commence à être sérieusement jalonné; et les renseignements recueillis ont été déjà d'une grande utilité pour le développement du travail et spécialement pour le perfectionnement des procédés de préparation.

Deuxième mode de préparation :
à partir de cétones éthyléniques.

Le deuxième mode de préparation a été inspiré par le mécanisme de formation indiqué plus haut, où l'on admet que doit se faire intermédiairement un composé chloré en 3 (*fig.* 13).

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow & \overset{1}{C} — \overset{2}{C} — \overset{3}{C}(Cl) — C^6H^5 \\ C^6H^5 \nearrow & \end{matrix}$$

Fig. 13.

(*) Cette formule a été choisie parmi les trois qui avaient été primitivement suggérées (20) parce qu'elle rend mieux compte que les autres de l'absence de couleur [voir sur ces considérations de couleur (42)].

On a eu l'idée d'essayer d'obtenir directement un composé de cette sorte, en traitant par le pentachlorure de phosphore une cétone éthylénique, le diphénylbenzoyléthylène (*fig.* 14) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}CH.CO.C^6H^5 \xrightarrow{+\ Cl^5P} \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}CH.CCl^2.C^6H^5$$

Diphénylbenzoyléthylène. Fig. 14. Dérivé dichloré.

On supposait que, dans un premier temps, l'atome d'oxygène serait remplacé par deux chlores, suivant la réaction normale, le dichlorure cétonique pouvant ensuite évoluer soit, par perte de ClH, vers l'allène chloré hypothétique, $>C{=}C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-$, soit, par réarrangement, vers le chlorhydrate d'ester chlorhydrique, $>\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-$, envisagé également ci-dessus, soit peut-être enfin, par réaction directe, vers une forme cyclisée (*fig.* 15) :

Fig. 15

De toute façon, on devait avoir un chlore dans la position supposée favorable à la production des rubènes.

Effectivement, l'opération exécutée avec le benzoyldiphényléthylène a parfaitement réussi et l'on a obtenu, avec des rendements satisfaisants, un tétraphénylrubène identique à celui que fournit l'ancienne préparation à partir du corps chloré acétylénique (29).

Troisième mode de préparation : extension des méthodes précédentes.

Les matières premières pouvant servir aux préparations précédentes sont assez limitées comme nombre et comme variété. On a déjà énuméré des radicaux qui en sont exclus, il faut y ajouter tous ceux qui sont porteurs de fonctions susceptibles de réagir sur le réactif de Grignard, puisque les dites matières premières sont préparées le plus souvent par action des organomagnésiens.

Beaucoup de temps a été dépensé, sans résultat, à rechercher d'autres réactions de synthèse ; on y persiste encore, malgré tout, ne serait-ce qu'en raison des faits nouveaux, amenés au jour par ces travaux.

Mais, en attendant, vu l'intérêt qui s'attache à multiplier à bref délai les genres de rubènes connus, on est revenu sur les premières réactions, avec l'espoir de parvenir à leur donner une appréciable extension.

On a songé à remplacer successivement par d'autres groupements les trois phényles des corps générateurs des rubènes. Toutefois, fort des expériences défavorables antérieures, on a évité les substituants porteurs d'hydrogène sur l'atome destiné à être en contact avec le squelette du rubène. D'autre part, en vue d'atténuer dans toute la mesure possible les perturbations consécutives à ce remplacement, on a commencé par des substituants de caractère électronégatif comme le phényle lui-même. Pour le premier essai, on a choisi l'atome de chlore.

L'idée était de remplacer par un chlore l'un des phényles géminés dans la matière première génératrice du tétraphénylrubène, le chlorure de phényléthynyldiphénylméthyle,

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}.C\equiv C.C^6H^5$$

la formule devenait alors celle d'un chlorure de phényléthynylphénylchlorométhyle,

$$\begin{matrix} Cl \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}.C\equiv C.C^6H^5 \quad \text{ou} \quad C^6H^5.CCl^2.C\equiv C.C^6H^5,$$

et l'on en attendait un rubène avec deux chlores remplaçant deux phényles (*fig.* 16) :

C^6H^5 C^6H^5 — Cl Cl ou $C^{30}H^{18}Cl^2$

Fig. 16.

A cet effet, on a traité par le pentachlorure de phosphore le benzoylphénylacétylène, $C^6H^5.CO.C\equiv C.C^6H^5$, avec l'espoir de former le dichlorure, $C^6H^5.CCl^2.C\equiv C.C^6H^5$. On n'a pas réussi à isoler ce corps, mais, ce qui revenait au même pour la suite, on a obtenu son dimère, $C^{30}H^{20}Cl^4$, corps jaune transformable en dichlorodiphénylrubène, $C^{30}H^{18}Cl^2$, par perte de 2 ClH.

Ce premier pas accompli, on a essayé de simplifier l'opération en évitant la cétone acétylénique, matière première onéreuse, et l'on y est parvenu en s'inspirant du deuxième procédé de formation des rubènes. On s'est adressé à une matière première facilement accessible, le dibenzoylméthane, $C^6H^5.CO.CH^2.CO.C^6H^5$, ou plutôt à sa forme céto-énolique, $C^6H^5.COH{=}CH.CO.C^6H^5$. On a traité ce composé par le pentachlorure de phosphore avec la pensée qu'il devait fournir dans un premier temps la cétone éthylénique monochlorée,

$\begin{matrix}Cl\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CO.C^6H^5$, de tous points comparable à la cétone, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CO.C^6H^5$, génératrice du tétraphénylrubène, à cette différence près qu'un chlore y est à la place d'un phényle. La cétone éthylénique chlorée n'a pas été isolée. Sans doute se forme-t-elle, mais elle est aussitôt attaquée par l'excédent du réactif, car les premiers termes isolables sont des corps à la fois phosphorés et chlorés, substances très fragiles (49). Peu importe du reste, puisque, par traitement ultérieur approprié, ces corps fournissent le même dimère que le benzoylphénylacétylène, et, par suite, le même dichlororubène $C^{30}H^{18}Cl^2$.

Il est à noter que le rubène ainsi préparé compte 12 carbones de moins que le tétraphénylrubène.

Quatrième mode de préparation : par transformation de rubènes préformés.

L'un des moyens les plus séduisants pour obtenir la variété de rubènes indispensables à l'étude systématique de cette famille de corps eût consisté à transformer le tétraphénylrubène, ou ses analogues, par les procédés qui servent à constituer les séries aromatiques à partir des hydrocarbures de tête: benzène, naphtalène, anthracène, etc..

Un obstacle s'oppose à cette manière de faire, en ce qui concerne les rubènes. Ces corps sont, en effet, très sensibles aux acides, qui les transforment sans retour en isomères ne possédant plus les mêmes propriétés caractéristiques. On se trouve privé par là des principales opérations qui ouvrent la voie, dans d'autres séries, aux transformations et aux créations de fonctions : il n'est pas possible, en particulier, de nitrer, de sulfoner, ou de bromer.

Il a été cependant effectué, dans le cadre étroit des possibilités restantes, certaines transformations aboutissant à des corps nouveaux.

On a tout d'abord fait la synthèse de rubènes portant des fonctions qui puissent franchir intactes la réaction de Grignard nécessaire pour l'obtention du carbinol de départ. C'est dans cet esprit que l'on a préparé un dibromotétraphénylrubène, les bromes se trouvant chacun sur un phényle ; puis on a traité par le magnésium en vue d'obtenir le dimagnésien correspondant et de passer par là aux acides dicarboxyliques.

La réaction a été exécutée. Elle est très pénible, puisqu'elle exige une agitation de plusieurs semaines à l'abri de l'oxygène et de l'humidité atmosphérique. On a pu néanmoins obtenir suffisamment de diacide pour faire l'étude complète de l'acide libre et des sels (44).

Une autre transformation, celle-là tout à fait inattendue et sans doute particulière aux rubènes, a consisté en l'arrachement d'un phényle, avec production d'un corps qui avait été provisoirement appelé, en raison de son origine, le « déphénylorubrène » et qui n'est autre que le triphényl-1.3.1'-rubène (*fig.* 17) :

Fig. 17.

Le procédé consiste à traiter par un grand excès d'iodure de méthylmagnésium, en présence de magnésium, le dioxyde du tétraphénylrubène $C^{42}H^{28}O^2$, obtenu lui-même (voir p. 833) par isomérisation de l'oxyde dissociable. Le phényle est éliminé sous forme de phénol, tandis que l'hydrocarbure restant se trouve sous forme d'un dérivé magnésien, $C^{36}H^{23}MgX$; en traitant par l'eau, on obtient le nouveau rubène (39). Cette sorte de désintégration a lieu d'après la suite de réactions que voici :

$$C^{42}H^{28} \xrightarrow{+O^2} C^{42}H^{28}(O^2) \xrightarrow{\text{isomér.}} C^{42}H^{28}O^2 \xrightarrow{+2Mg}$$

Tétraphényl rubène. — Oxyrubène (oxyde dissociable) — Isooxyrubène (dioxyde non dissociable)

$$\longrightarrow C^{36}H^{23}.Mg.OC^6H^5(*) + MgO \xrightarrow{H^2O} C^{36}H^{24} + C^6H^5OH$$

Dérivé organomagnésien — Triphényl rubène — Phénol

Le mécanisme de cette singulière action du magnésium n'a pas encore été élucidé.

Le magnésien du triphénylrubène a été mis à contribution pour obtenir deux autres dérivés de la même série : le dérivé iodé et le monoacide (39). D'après leur mode même de formation, ces corps sont : le premier, le triphényl-1.1'.3'-iodo-3-rubène, et le second, le triphényl-1.1'.3'-carboxy-3-rubène.

Quand on a eu préparé un corps halogéné en 3, on s'est aperçu qu'il pouvait se cycliser par élimination d'hydracide avec le phényle situé en vis-à-vis, c'est-à-dire en 3' (*fig.* 18). On a obtenu ainsi un nouveau dérivé du rubène, à la vérité plus cyclisé et correspondant à une structure plus complexe, mais qui n'en est pas moins appa-

Triphényl-1.1'.3'-iodo-3-rubène. — Diphényl-1.1'-(*o*-phénylène)-3.3'-rubène.

Fig. 18.

(*) On a fait figurer le phénoxyle, $C^6H^5.O.$, comme ion négatif X sans autre intention que de simplifier la représentation des formules, tout en y mettant en évidence la production de phénol.

renté à la famille du rubène, non seulement par son origine et sa formule, mais également par un certain nombre de propriétés. Ce corps est un hydrocarbure violet (40), $C^{36}H^{22}$, ou diphényl-1.1'-phénylène-3.3'-rubène dont la formation est schématisée dans la fig. 18.

On doit enfin signaler l'obtention par Badoche d'un hydrocarbure bleu, en partant d'un hydrocarbure incolore, le diphénylènediphényldihydronaphtacène (45), ou, d'après la nomenclature actuelle, le bis(*o*-phénylène) - 1.1'.3.3'-diphényl-1.3'-dihydro-1.3'-rubène. L'enlèvement pur et simple de deux phényles (*fig.* 19) donne l'hydrocarbure bleu, qui est le bis(*o*-phénylène)-1.1'.3.3'-rubène, ou encore (sens vertical de la formule) le bis(*o*-phénylène)naphtacène (54).

Hydrocarbure incolore : bis (*o*-phénylène)-1.1'.3.3' diphényl-1.3'dihydro-1.3'rubène, ou (sens vertical de la formule), diphénylènediphényldihydronaphtacène.

Hydrocarbure bleu : bis (*o*-phénylène)-1.1'.3.3'rubène, ou (sens vertical de la formule), bis (*o*-phénylène) naphtacène.

Fig. 19.

Cette curieuse réaction d'enlèvement de phényles se produit sous l'influence du sodium.

TABLEAU DES RUBÈNES

Tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène (1)

Bis (*p*-tolyl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (9, 51)

Tétraphényl-1.3.1'.3'-diméthyl-5.5'-rubène (51)

Triphényl-1.3.3'-*p*-tolyl-1'-méthyl-5-rubène (51)

Bis (β-naphtyl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (9)

Triphényl-1.1'.3'-rubène (39)

Triphényl-1.1'.3'-iodo-3-rubène (39)

Triphényl-1.1'.3'-carboxy-3-rubène (30)

Dichloro-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (55)

Diphényl-1.1'-(*o*-phénylène)-3.3'-rubène (40)

Bis (*o*-phénylène)-1.1'.3.3'-rubène (54)

Bis (*p*-bromophényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (32

Bis (*p*-carboxyphényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (44)

Bis (*p*-méthoxyphényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène (37)

Propriétés des rubènes.

Les rubènes se signalent tous à l'attention, dès l'abord, par des colorations intenses variant du jaune au bleu foncé. Le tétraphénylrubène (ancien rubrène) et un certain nombre d'autres ont la coloration rouge qui est à l'origine du nom.

Tous sont bien cristallisés et ont des points de fusion généralement assez élevés, mais nets.

Ils sont souvent assez peu solubles dans les solvants organiques ; ceux qui portent des fonctions carboxyliques forment des sels doués d'une certaine solubilité dans l'eau et surtout dans les mélanges hydro-alcooliques.

Les solutions présentent de fortes fluorescences dont les teintes sont, tout naturellement, en relation avec la position des bandes d'absorption dans le spectre. Suivant une règle générale, le composé iodé n'est pas fluorescent.

Les rubènes sont caractérisés par un spectre d'absorption consistant en un système de trois bandes assez régulièrement écartées et qui se trouvent plus ou moins éloignées du violet suivant la profondeur de la teinte (*fig.* 20 et 21) (*). L'une de ces bandes, généralement la première du côté de l'ultra-violet, est sensiblement moins accentuée que les deux autres et parfois même à peine marquée.

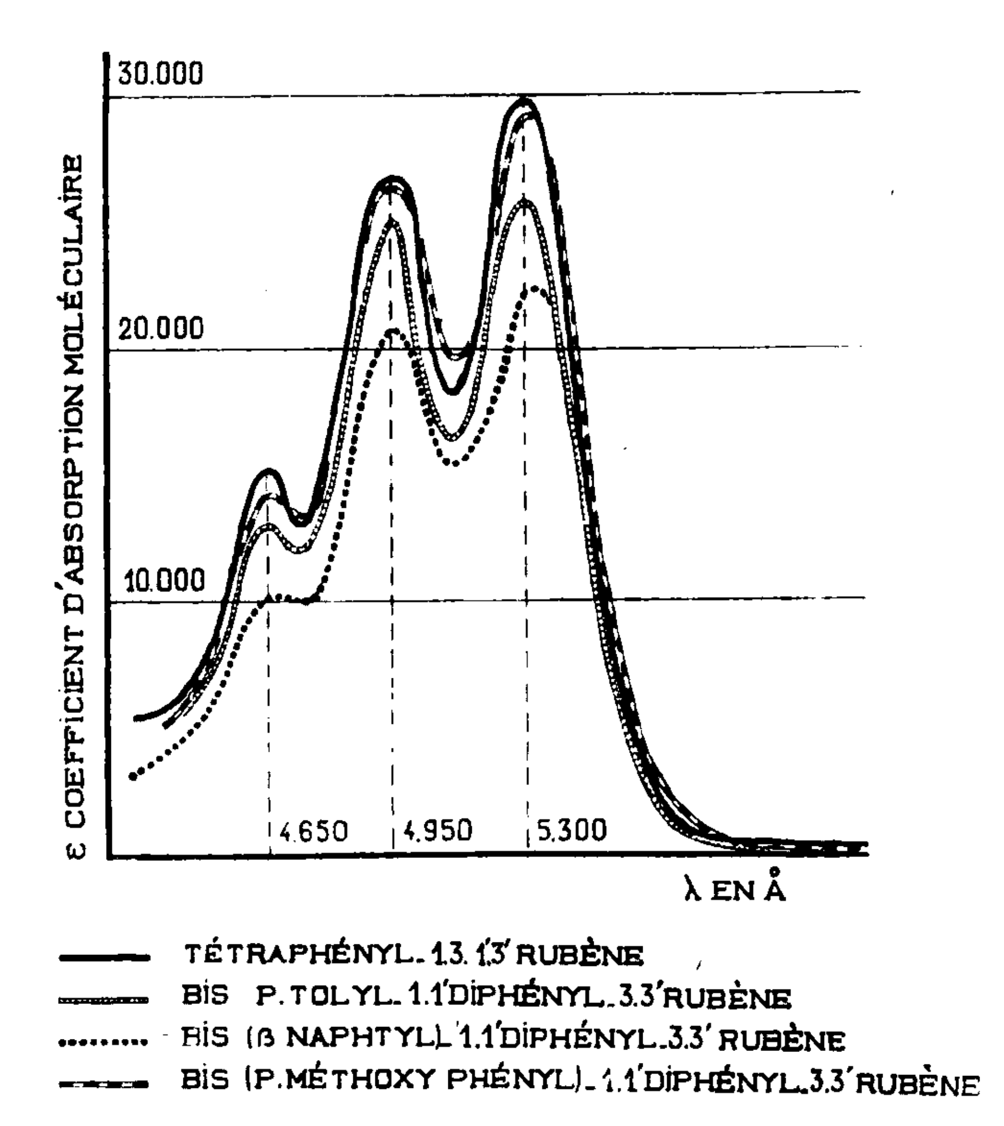


Fig. 20.

Comparaison des spectres de rubènes tétraarylés en 1.1'.3.3' : les bandes occupent sensiblement les mêmes positions.

Avec les cyclisations supplémentaires des phénylènerubènes (*fig.* 22), les bandes sont moins déliées et apparaissent comme « empâtées », effet dû sans doute à ce que les deux moitiés du chromophore,

(*) On a substitué dans les graphiques les coefficients moléculaires d'absorption, plus commodes pour les comparaisons, aux coefficients spécifiques, utilisés antérieurement dans les présentations individuelles de courbes d'absorption des rubènes.

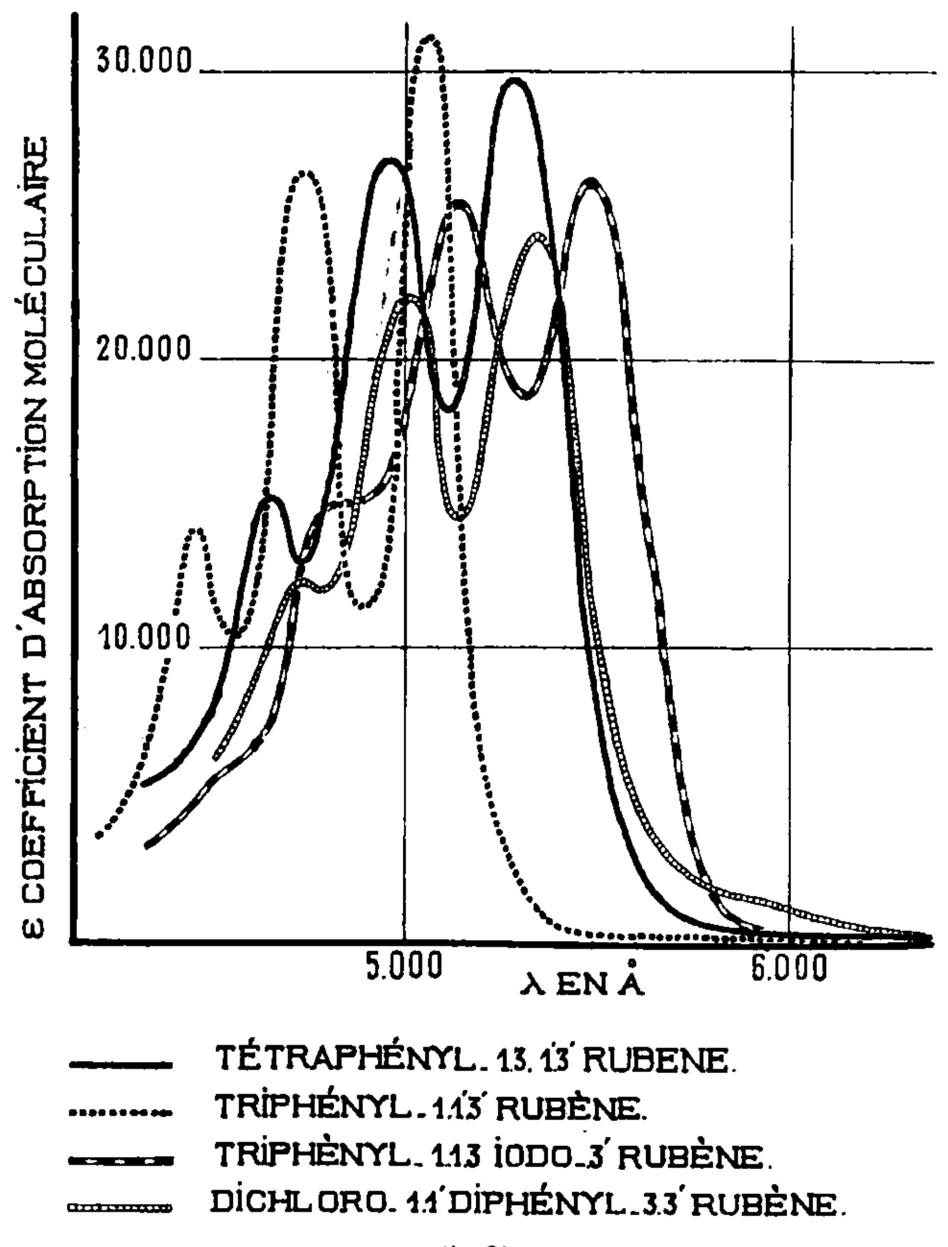


Fig. 21.

Comparaison des spectres de divers rubènes avec celui d'un rubène tétraarylé : le système des trois bandes occupe des positions variées.

bridées par le cycle, ont en partie perdu l'indépendance de leurs mouvements.

Les couleurs des divers rubènes sont fort inégalement foncées, apparence dont les spectres d'absorption ne donnent guère idée. Ainsi, le triphénylrubène, si fortement absorbant vers 5000 Å, donne des solutions à peine teintées en jaune pour des concentrations où le diphénylphénylènerubène apparaît comme intensément coloré en violet. La différence tient surtout aux positions respectives des bandes par rapport à l'étroite zone de grande sensibilité de la vision, zone située pratiquement entre 5000 et 6000 Å.

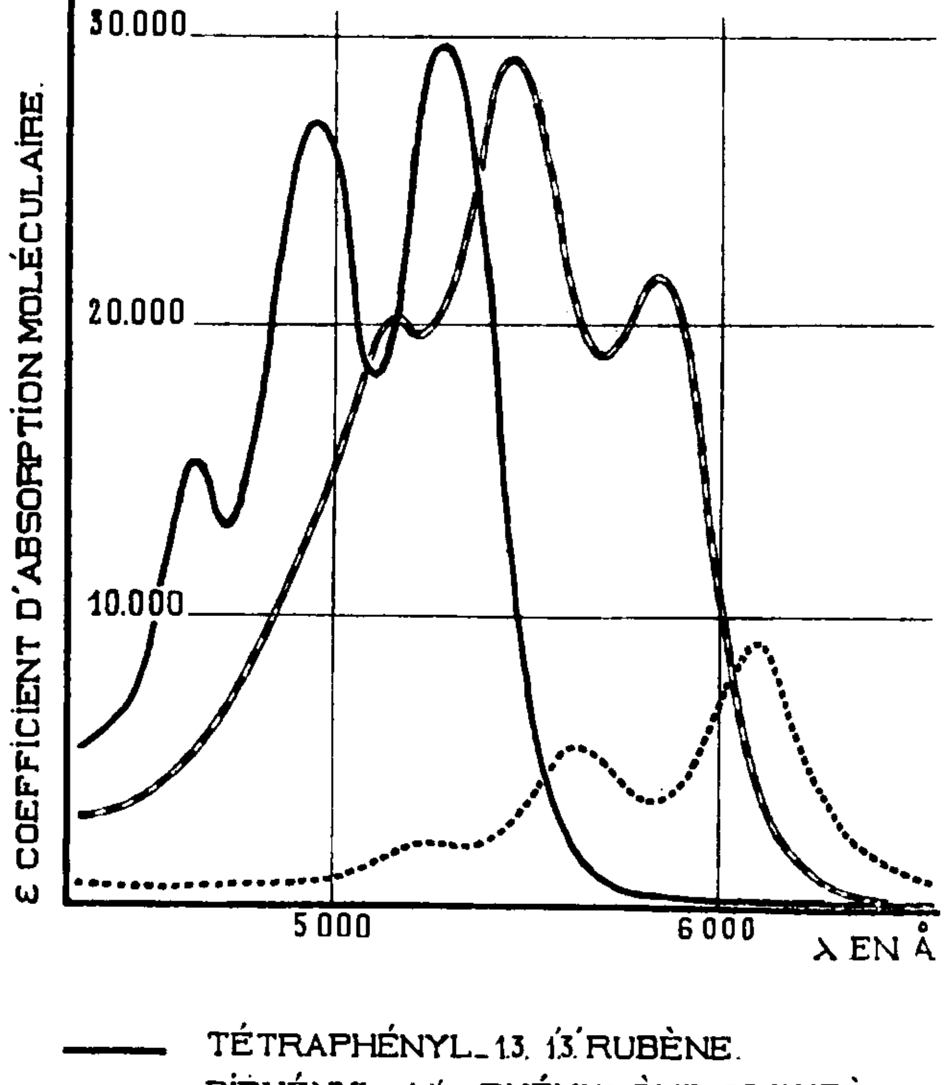


Fig. 22.

Comparaison des spectres des mono- et di-phénylènerubènes avec celui d'un rubène tétraarylé ; les cyclisations phényléniques éciment les bandes et les poussent vers le rouge.

Les spectres, sensibles et caractéristiques, permettent de déceler et de doser des traces infimes de tous ces corps. C'est une précieuse ressource dont il a été largement usé au cours de l'ensemble du travail ; sans elle, l'obtention de la plupart des rubènes n'eût été qu'à peine réalisable, et beaucoup de leurs principales réactions eussent été presque inaccessibles.

Il est possible, en mettant à profit la décoloration des rubènes par photooxydation (voir plus loin), de les reconnaître et de les doser dans des milieux souillés d'impuretés fortement colorées, même quand il y a chevauchement de bandes, pourvu que la teinte étrangère ne soit pas trop altérable à la lumière. On établit la courbe d'absorption du mélange avant et après une irradiation qui

a pour effet de supprimer par oxydation le spectre du rubène ; la comparaison des deux graphiques permet ensuite de calculer le titre de la liqueur primitive en rubène.

Cet artifice a été utilisé, entre autres occasions, pour déterminer les constantes d'absorption d'un rubène inconnu obtenu seulement en solution au milieu de résines colorées (19), et pour doser le tétraphénylrubène en présence de porphyrines (**).

La principale des propriétés chimiques des rubènes, celle qui donne la physionomie spéciale de cette famille de corps, est leur oxydabilité : comme elle va être l'objet d'un chapitre spécial, il n'en sera pas question dans ce paragraphe.

En dehors de là, une autre propriété typique est la facilité avec laquelle ces corps se transforment sans retour en isomères ayant un tout autre caractère et appelés, à cause de cela, « *pseudorubènes* ». Quand on agite, par exemple, une solution de tétraphénylrubène avec divers acides forts : sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, on observe, au bout d'un temps plus ou moins long suivant la nature et la concentration de l'acide, une décoloration de la liqueur. Le produit qui s'est formé est un isomère incolore, non fluorescent, et dont les solutions, contrairement à celles des rubènes, sont stables à la lumière en présence d'air : c'est le pseudo-tétraphénylrubène.

Une transformation analogue a été observée par Enderlin pour d'autres rubènes. C'est ainsi que l'un des ditolylrubènes (41) se décolore de façon analogue, mais en donnant deux isomères pseudo au lieu d'un seul. Le bis(bromophényl)diphénylrubène donne également la même réaction (recherches inédites), qui paraît donc être générale.

Toutes les tentatives pour revenir du pseudorubène au rubène ont été infructueuses. La constitution de ce composé est encore à l'étude.

Autant les propriétés absorbantes vis-à-vis de la lumière se sont montrées utiles pour l'étude des rubènes, autant cette autre propriété, la tendance à s'isomériser en dérivés pseudo, a été une entrave continuelle. Ainsi qu'on l'a déjà souligné, à propos des préparations, elle a été un obstacle, jusqu'ici insurmonté, à la création directe de fonctions sur les rubènes ; elle a limité, en outre, les possibilités de synthèses et de transformations. Même quand on réussissait à l'éviter dans une réaction, elle était encore gênante, car il fallait faire chaque fois la preuve qu'elle n'était pas intervenue pour aiguiller le système chimique dans la série pseudo. Le travail sur la constitution des rubènes lui doit le plus gros de ses complications et du temps qu'il a consommé.

L'hydrogénation du tétraphénylrubène n'a pas été obtenue par voie catalytique (noir de platine et oxyde préparé selon Adams) sous la pression ordinaire ; des essais sous pression vont être exécutés incessamment.

(**) A l'occasion des travaux de Javillier et Emerique (66) sur la recherche de propriétés vitaminiques chez le tétraphénylrubène (voir aussi 67).

Par voie chimique, au contraire, on fixe, avec la plus grande facilité, deux atomes d'hydrogène sur le rubène. La réaction a été obtenue pour la première fois avec l'acide iodhydrique, où son allure est compliquée par l'action isomérisante de l'acide. Ce réactif produit simultanément l'hydrogénation du rubène et sa transformation en pseudorubène, de sorte que l'on obtient comme résultat final le mélange de deux produits, avec prépondérance de l'un ou de l'autre suivant le solvant. Dans la plupart des solvants organiques, on obtient surtout le pseudorubène, à tel point que, pendant les premiers temps, la présence de petites quantités d'hydrorubène avait échappé, ce qui rendait difficilement compréhensible la libération notable d'iode pendant la transformation (4, 15, voir aussi 1). Tout s'est éclairé quand on a eu reconnu que le produit formé en solution éthérée, où se produisait justement une libération exceptionnellement élevée d'iode, était le dérivé hydrogéné (42).

Cette fixation de deux atomes d'hydrogène donne deux isomères incolores, se trouvant très probablement l'un par rapport à l'autre dans les relations de diastéréoisomérie que laisse prévoir la formule attribuée aux dihydrures (*fig.* 23).

C^6H^5 C^6H^5

C^6H^5 H H C^6H^5

Fig. 23.

Cette formule a été adoptée parce qu'elle est la seule qui permette d'expliquer la décoloration résultant d'une simple fixation de deux atomes d'hydrogène (42).

Les mêmes hydrures se forment par la méthode Berthelot-Schlenk, c'est-à-dire par addition de sodium métallique et traitement ultérieur à l'eau. Il en est de même par hydrogénation au sodium en présence d'alcool amylique.

On a réussi à transformer en l'autre celui des deux isomères qui a le point de fusion le plus élevé.

Le brome se fixe très énergiquement ; l'étude des corps obtenus, il y en a plusieurs, est en cours. Il est simplement à signaler que l'un d'eux fond au-dessus de 500°, c'est-à-dire dans une zone de température qui atteint déjà le rouge et où la matière organique est habituellement carbonisée : or, non seulement le produit n'est pas détruit, mais par refroidissement il forme de très beaux cristaux.

La nitration et la sulfonation donnent aussi des dérivés cristallisés, mais l'action des acides nitrique et sulfurique est compliquée des transformations isomériques dont il vient d'être fait mention, de sorte que les dérivés obtenus n'appartiennent plus à la série du rubène ; c'est la raison pour laquelle leur étude a été quelque peu délaissée, quoique non complètement abandonnée.

Constitution du tétraphénylrubène (ancien rubrène).

De nombreux travaux, longs et pénibles, ont été consacrés à déterminer la constitution du tétraphénylrubène, dont découle celle de tous les autres rubènes. Cette partie des recherches a absorbé une grande part de l'activité du laboratoire ; c'est elle qui a le plus alourdi et retardé la marche en avant dans l'exploration du nouveau domaine. Si l'on a ainsi sacrifié tant d'efforts souvent obscurs, c'est en raison de l'importance que présentait la connaissance de cette constitution, à laquelle est liée la propriété spécifique des rubènes, l'oxydabilité réversible : il nous a semblé que l'on ne risquait pas de payer trop cher les renseignements susceptibles d'apporter quelques précisions.

Les propriétés inhabituelles qu'ont les rubènes sont les manifestations d'une structure exceptionnelle, dont on doit attendre qu'elle échappe aux méthodes courantes de détermination des configurations ; aussi n'est-il pas surprenant que l'on se soit trouvé dans l'obligation d'instituer un ensemble de procédés spéciaux.

Indications tirées du 1er mode de formation. — On a recherché naturellement, en premier lieu, des indications dans le mode même de formation. D'après ce qui a été vu plus haut sur la complexité de la réaction, il était difficile de s'y reconnaître d'emblée. Rappelons que, vue de l'extérieur, la formation à partir du chlorure de phényléthynyldiphényiméthyle comporte la perte de ClH et le doublement de la molécule (*fig.* 24).

$$2\left[\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}.C\equiv C.C^6H^5\right] \longrightarrow \text{rubène} + 2ClH$$

Fig. 24.

L'hydrogène de l'hydracide dégagé doit être pris obligatoirement à un phényle, puisque, seuls dans la molécule primitive, les carbones des phényles sont porteurs d'hydrogène ; mais on a le choix entre trois phényles. Le plus simple était de supposer, et c'est par là que l'on a commencé, que le donneur d'hydrogène était le phényle solitaire, placé en 3 (*fig.* 25) :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!\overset{1}{C}(Cl)-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-C^6H^4(H) \xrightarrow{-\,ClH} \begin{matrix}C\equiv C\\ \text{(cycle indénique)}\\ C(C^6H^5)(C^6H^5)\end{matrix}$$

Fig. 25.

L'élimination se faisait ainsi sans transposition, ni autre réaction intermédiaire. Il en résultait un cycle à cinq chaînons du type indénique, donc fort vraisemblable, et la structure résultante était (8) (*fig.* 26) :

ou

Fig. 26.

Mais on n'a pas tardé à s'apercevoir que cette transformation simple était peu probable et que la cyclisation devait avoir lieu, non pas entre le carbone 1 et le phényle isolé en 3, mais entre le carbone 3 et l'un des phényles géminés situés en 1, ce qui aboutissait à une formule plus satisfaisante parce que plus symétrique (*fig.* 27) :

Fig. 27.

Scission oxydante. — Suggérée d'abord par le raisonnement (10), cette conception s'est imposée quand on a eu obtenu, par scission oxydante au mélange chromique, de l'orthodibenzoylbenzène (11, 43) (*fig.* 28) : il était devenu évident que l'ancienne formule devait être rejetée au profit de la formule symétrique qui, seule, laissait prévoir l'obtention de dibenzoylbenzène par oxydation :

Fig. 28.

Cette formule, on le remarque, contient deux squelettes 1.3-diphénylindanique : or, justement, les divers dérivés du 1.3-diphénylindane donnent du dibenzoylbenzène par oxydation, le carbone médian disparaissant dans la réaction, probablement par transformation en anhydride carbonique (*fig.* 29) :

Fig. 29.

Arguments basés sur la coloration. — Une fois établie, cette constitution a été étayée par toute une suite de travaux. Elle a reçu tout d'abord l'appui de raisonnements basés sur la coloration (19). Si la cyclisation avait lieu, suivant le premier schéma (*fig.* 25), entre le carbone 1 et le phényle en 3, quand on remplace celui-ci par un naphtyle, on devrait obtenir un squelette, non plus indénique, mais benzoindénique, d'où résulterait un accolement de noyaux benzéniques au groupement chromophore du rubène (*fig.* 30),

cyclisation par le carbone 1

figure benzoindénique

corps dibenzorubénique

figure indénique simple

corps rubénique simple

cyclisation par le carbone 3

Influence d'un naphtyle en 3 sur la structure du groupement chromophore, suivant que la cyclisation est faite par le carbone 1 ou le carbone 3. (P représente le phényle, C^6H^5, et N le naphtyle, $C^{10}H^7$).

Fig. 30.

modification qui, d'après tous les exemples connus (19), apporte un changement considérable à la coloration, par déplacement des bandes du spectre. Or, le spectre d'absorption du rubène ainsi obtenu est presque superposable à celui du tétraphénylrubène (*fig.* 20); par suite, le naphtyle ne participe pas à la contexture du chromophore : il reste, comme substituant monovalent, en dehors de l'ensemble colorigène. Ce n'est donc pas sur l'aryle situé en 3 que se ferme la cyclisation.

Indications diverses. — Le deuxième mode de synthèse du tétraphénylrubène à partir du benzoyldiphényléthylène (29), $(C^6H^5)^2C=CH.CO.C^6H^5$, est également un argument de grand poids, comme on l'a vu, en faveur du mécanisme qui fait partir la cyclisation du carbone 3 et qui aboutit à la formule adoptée.

Il en est de même des travaux sur l'addition de l'acide chlorhydrique au chlorure acétylénique (35).

Les phénomènes d'isomérie. — Aucun de ces arguments d'ordre chimique ne peut être considéré comme décisif et il en est ainsi, d'ailleurs, pour toute constitution en général, car les réactions de scission ou de synthèse risquent toujours de produire elles-mêmes des transpositions et de fausser par là les déductions. Aussi

considère-t-on, à juste titre, les phénomènes d'isomérie comme le moyen le plus sûr d'éprouver la valeur des formules de constitution ; en comptant des isomères et en comparant avec le nombre de ceux que laisse prévoir la formule admise, on ne court pas le risque de bousculer les architectures moléculaires. En fait, la confiance qu'inspirent les structures fondamentales classiques de la chimie organique tient surtout à leur bon accord avec les prévisions touchant l'isomérie.

On n'a pas manqué de se préoccuper de soumettre à la même épreuve la formule des rubènes. Considérons, par exemple, les homologues diméthylés du tétraphénylrubène : ces corps sont obtenus en introduisant un tolyle à la place d'un phényle dans le chlorure primitif (*fig.* 31) :

$$\left.\begin{array}{l} {}^{P}_{P}\!\!> - - - T \\ {}^{T}_{P}\!\!> - - - P \end{array}\right\} \longrightarrow \text{homologues diméthylés du tétraphénylrubène.}$$

(P représente le phényle et T le tolyle).

Fig. 31.

De leur création peuvent être tirés deux sortes d'arguments :

a) *Considérations de symétrie.* — Les molécules de départ se différencient par la position du tolyle. Or, il a été constaté que l'on peut obtenir le même rubène à partir des deux chlorures. Il faut donc pour cela que, dans la molécule résultante de rubène, les deux positions primitives du tolyle soient devenues strictement équivalentes. En conséquence, pour donner un rubène, la molécule de départ doit subir une transformation qui amène en deux places symétriques l'aryle solitaire de droite et l'un des aryles géminés de gauche. On y parvient très simplement (*fig.* 32), par une cyclisation refermant la chaîne tricarbonée aliphatique sur l'un des noyaux

P
P
T
ou
T
P
P
dimérisation
T T
P P
T
P
P
T
P ou
P
combinaison
CH^3
P T
P P
CH^3
P
P
CH^3
P
P
dimérisation
CH^3
P P
CH^3
P P

Isomérie des homologues diméthylés du rubène, suivant que l'on part de

$${}^{P}_{P}\!\!>\underset{\underset{X}{|}}{C}-C\equiv C-T \text{ ou de } {}^{P}_{T}\!\!>\underset{\underset{X}{|}}{C}-C\equiv C-P.$$

(P représente le phényle, $-C^6H^5$, et T le tolyle, $-C^6H^4.CH^3$).

Fig. 32.

aromatiques de gauche et aboutissant à un édifice indanique avec deux aryles symétriquement disposés en 1 et 3 : comme le montre le schéma, une même figure finale se déduit bien de l'une comme de l'autre des structures initiales.

b) *Dénombrement des isomères.* — Le chlorure représenté par $^{P}_{P}>$---T n'aboutit manifestement qu'à une seule figure de cyclisation (*fig.* 32), quel que soit celui des deux phényles géminés sur lequel vienne se clore le cycle. Le chlorure $^{P}_{T}>$---P, au contraire, donne deux figures suivant que l'accrochage a lieu par le phényle ou par le tolyle (*fig.* 32). Comme les rubènes sont formés par la juxtaposition de deux figures de cyclisation, il en résulte (*fig.* 32), à partir du premier chlorure, un seul isomère et, à partir du deuxième chlorure, trois isomères, l'un, celui qui occupe le haut du schéma, symétrique, résultant de l'union de deux figures cyclisées par le phényle et identique au précédent; un autre, celui du bas, symétrique également, provenant de deux figures cyclisées par le tolyle; et enfin un dernier, celui du milieu, non symétrique, né de l'accouplement des deux figures différentes de cyclisation (*).

C'est exactement ce qui a été constaté expérimentalement (52) : la réaction conforme à la première équation n'a produit qu'un seul corps et la seconde en a fourni trois dont un identique au précédent. L'épreuve d'isomérie est donc favorable à la formule du rubène.

L'accord avec la chimie des rubènes. — On doit enfin ajouter une série de preuves dont aucune n'est individuellement décisive, mais dont le faisceau a une réelle force démonstrative : la formule admise explique clairement et avec facilité, non seulement les transformations chimiques détaillées jusqu'ici et celles qui restent encore à voir, mais encore les propriétés des corps obtenus et spécialement la plus exigeante de toutes comme conditions de structure, la coloration.

Voici, pris au hasard, quatre types de réactions amenant de grandes variations de couleurs, variations dont le sens et aussi l'intensité cadrent parfaitement avec les formules :

Exemples d'élévation (**) de la couleur allant jusqu'à la décoloration.

1° Par addition de H^2 (voir la réaction p. 810) (*fig.* 33) :

(*) Les nombres ainsi calculés devraient théoriquement être doublés pour tenir compte de l'isomérie géométrique due à la double liaison mitoyenne. Dans la pratique, on n'a pas eu l'occasion d'observer cette isomérie. Il en est de même, on le sait, pour l'indigo dont la configuration est étroitement apparentée à celle du rubène, comme on l'a déjà mentionné au début.

(**) L'expression « élévation de la couleur » est prise ici dans son sens technique, c'est-à-dire modification par refoulement des bandes d'absorption vers l'ultra-violet; elle correspond à une diminution du pouvoir chromophorique, appelée effet « hypsochrome ». Quand il y a « élévation » progressive de la couleur, les teintes se succèdent dans

C^6H^5 C^6H^5 C^6H^5 C^6H^5

+ H^2 addition 1-4

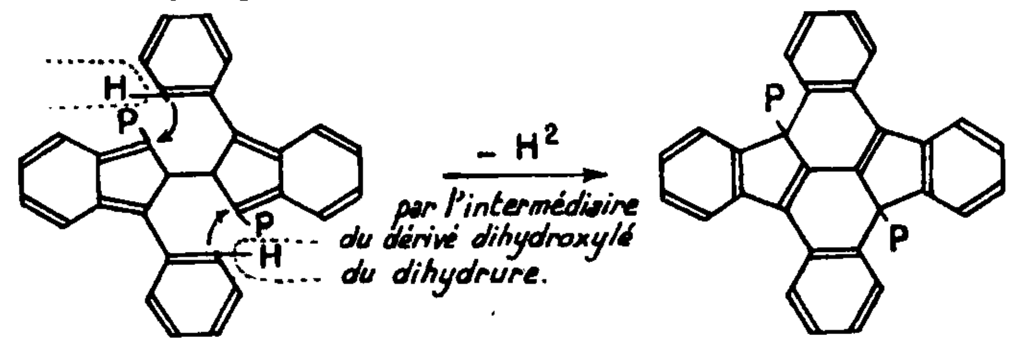
C^6H^5 C^6H^5 C^6H^5 H H C^6H^5

Tétraphénylrubène ; groupement chromophore bifulvénique : *rouge*.

Dihydrure, structure biindénique simple aucun groupement chromophore : *incolore*.

Fig. 33.

2° **Par déshydrogénation et cyclisation** (v. la réaction p. 822) (*fig*. 34).



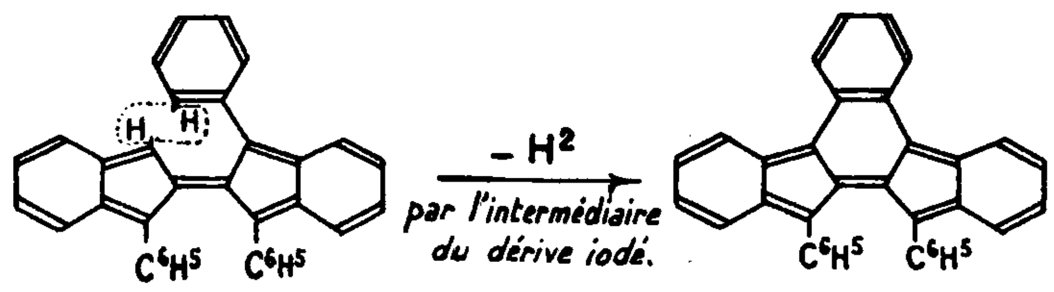
Tétraphénylrubène (les deux phényles 1 et 3' ont été développés) : groupement chromophore bifulvénique : *rouge*.

Diphényldiphénylénedihydrorubène, ou (sens vertical) diphényldiphénylènedihydronaphtacène ; aucun groupement chromophore : *incolore*.

Fig. 34.

Exemples d'approfondissement* (***) *de la couleur.

3° **Par déshydrogénation et cyclisation** (v. la réaction p. 803) (*fig*. 35) :



Triphénylrubène (le phényle du haut a été développé) ; groupement chromophore bifulvénique : *jaune*.

Phénylénediphénylrubène ; groupe bifulvénique en conjugaison, par une cyclisation supplémentaire, avec un ensemble naphtoquinonique (sens vertical) : *violet*.

Fig. 35.

l'ordre suivant, qui est l'ordre des pouvoirs chromophoriques décroissants : vert —> bleu —> violet —> rouge —> orangé —> jaune —> décoloration complète; le vert est dû à l'action colorigène la plus forte et le jaune à la plus faible. L' « approfondissement » est l'inverse de l'élévation, il correspond à un accroissement du pouvoir chromophorique ou effet « bathochrome »; il se manifeste par la même succession de teintes que l'élévation, mais parcourue en sens contraire.

(***) Voir ci-dessus la définition donnée dans la note concernant le mot « élévation ».

4° Par déphénylation (voir la réaction p. 804) (*fig*. 36).

C^6H^5 C^6H^5

$-2\ C^6H^5$ par Na

Diphényldiphénylènedihydrorubène, ou (sens vertical) diphényldiphénylènedihydronaphtacène; pas de groupement chromophore :

incolore.

Diphénylènerubène, ou (sens vertical) diphénylènenaphtacène ; ensemble fortement chromophorique comprenant deux fois la cyclisation phénylènerubène, dont une seule suffit (exemple précédent) à faire passer la teinte du jaune au violet. A noter aussi, dans le sens vertical, un groupement naphtacène-para-diquinonique, en conjonction avec deux groupes orthobenzoquinoniques :

bleu vert foncé.

Fig. 36.

On remarquera tout particulièrement les transformations 2 et 4, dont l'ensemble revient à enlever deux C^6H^6 à la molécule de rubène, opération effectuée en deux temps : d'abord enlèvement de H^2 (réaction n° 2), puis élimination de deux C^6H^5 (réaction n° 4). Ces deux transformations successives sont accompagnées d'énormes variations de couleur : la première décolorant un corps rouge et la deuxième amenant une teinte bleue à partir d'un corps incolore. Si l'on se réfère aux spectres, les modifications correspondantes sont d'abord un déplacement de 1.300 Å, au moins, vers l'ultraviolet, pour la première, puis un saut en sens contraire de 2.100 Å, au moins, vers l'infrarouge, pour la seconde. On voit que les formules traduisant les réactions chimiques correspondantes laissent aisément prévoir, en sens et en intensité, les modifications constatées dans les couleurs. On estimera certainement qu'il ne saurait être question ici de coïncidences purement fortuites : il est donc légitime de considérer la formule des rubènes comme assez solidement étayée pour être désormais à l'abri d'un remaniement, tout au moins dans ses grandes lignes.

Recherches collatérales.

On s'est imposé comme règle, dans la conduite du travail, de concentrer les efforts sur la question des rubènes, quelque tentation que l'on ait eue parfois d'étendre à d'autres séries les réactions ou les observations découvertes, quelque peine aussi que l'on ait éprouvée à abandonner en plein rendement un sujet s'écartant des

directives générales. Toutefois, cette exclusive n'a pu prendre un caractère absolu. Il a fallu, pour des raisons théoriques ou pratiques, faire de fréquentes incursions dans des domaines plus ou moins éloignés, en vue, soit de compléter la chimie des matières premières, soit de tenter des synthèses nouvelles, soit d'éprouver telle ou telle hypothèse, soit enfin d'éclairer certaines transformations. Les travaux ainsi entraînés restent donc étroitement liés aux rubènes et il est justifié d'en parler au moins brièvement dans un exposé systématique du sujet.

Les dérivés des éthynylméthyles.

La découverte du tétraphénylrubène a été la conséquence fortuite d'un travail sur les dérivés du diphénylphényléthynylméthyle,

$$\begin{array}{l} C^6H^5.C{\equiv}C\diagdown \\ \quad C^6H^5{-}{>}C{-} \\ \quad C^6H^5\diagup \end{array} \;;$$

c'est à partir du chlorure qu'on l'a obtenu pour la première fois. Les chlorures analogues sont à la base de la préparation de plusieurs autres rubènes. On a donc eu, à plusieurs reprises, à préparer et à étudier des corps de cette famille des éthynylméthyles, d'ailleurs en abandonnant provisoirement les premiers projets qui concernaient l'obtention de radicaux libres, porteurs de liaisons acétyléniques.

Sont à mentionner les expériences de transformations des carbinols acétyléniques en leurs esters des acides halohydriques (56), en leurs esters des acides organiques (58), en leurs éthers oxydes (57) et enfin en leurs dérivés aminés (35).

Il a été rencontré une transformation isomérique fort curieuse : le passage du carbinol acétylénique à la cétone éthylénique (*) (*fig*. 37) :

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{>C}}.C{\equiv}C{-} \;\longrightarrow\; >C{=}CH.\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}$$

Fig. 37.

Cette réaction a été étudiée de manière approfondie, tant du point de vue de son extension aux corps analogues (7, 19, 29, 37), que de son mécanisme (19, 35, 57, voir aussi 61), lui-même en relation avec celui de la création des rubènes (voir p. 795 et suiv.).

Une autre migration, fort intéressante aussi, est celle des corps aminés secondaires (*fig*. 38) :

$$\underset{\displaystyle N{<}^{H}_{R}}{\underset{|}{>C}}.C{\equiv}C{-} \;\longrightarrow\; >C{=}CH.\underset{\displaystyle N.R}{\underset{\|}{C}}{-}$$

Fig. 38.

(*) La première publication sur le sujet a été devancée par un intéressant mémoire de Meyer et Schuster (61), qui furent ainsi les premiers à décrire le phénomène.

Ces composés ont été découverts par Robin (35) dans un travail ayant pour objet d'élucider le rôle tantôt favorable, tantôt défavorable des bases organiques dans la formation des rubènes. Le mécanisme de la transposition a été élucidé et rapporté à une addition d'hydracide à la triple liaison. Des dérivés aminés primaires et tertiaires ont été également décrits (35).

En dehors de ces recherches variées, quelques essais ont été faits dans la direction qui était à l'origine de tout le travail et qui visait à l'obtention de radicaux libres ayant un reste acétylénique à la place d'un aryle (*fig*. 39).

$$\begin{matrix} Ar.C{\equiv}C \\ Ar \\ Ar \end{matrix}\Big\rangle C - X + M \longrightarrow \begin{matrix} ArC{\equiv}C \\ Ar \\ Ar \end{matrix}\Big\rangle C- \; + \; X\,M$$

X représente un atome d'halogène et M un équivalent de métal.

Fig. 39.

En traitant par les métaux le chlorure de phényléthynyldiphénylméthyle, on a obtenu (59) un hydrocarbure blanc ne manifestant aucune des réactions des corps dissociables en radicaux libres : en particulier, il ne se colore pas en solution à froid et ne donne pas de peroxyde au contact de l'air.

La question de savoir si l'on avait affaire ou non à un hydrocarbure dissociable, discutée par Wieland et Kloss (62), paraît définitivement réglée dans le sens de la négative par Marvel (63) qui écarte la formule éthanique donnée tout d'abord au produit, sans cependant être encore en mesure de la remplacer.

Les indènes.

En raison de la présence de deux squelettes indéniques dans la formule des rubènes, il n'était pas possible de se désintéresser de la chimie des indènes eux-mêmes. Aussi des recherches ont-elles été instituées, et qui se poursuivent encore, autour du noyau indanique et de ses dérivés saturés ou non, phénylés ou non. On espérait ainsi tout d'abord parvenir à un nouveau genre de synthèse de rubènes, qui eut apporté une nouvelle confirmation à leur formule. On pouvait également attendre de ces études l'obtention d'isomères dont les propriétés spéciales eussent contribué à éclairer celles des rubènes. Enfin, on avait tout à gagner à obtenir des informations sur le groupement qui forme l'essentiel de l'architecture des rubènes.

Par suite de difficultés spéciales, on n'a pas encore réussi à obtenir la synthèse recherchée. Pour y réussir, il aurait fallu avant tout parvenir à lier entre eux les deux carbones 2 de deux indènes (*fig*. 40) :

(3) (3)
(2) → ← (2)
(1) (1)
Union → par les carbones 2

Squelettes indéniques. Squelette rubénique.

Fig. 40.

Or, dans toutes les matières premières qui ont été essayées à cet égard, la réactivité des carbones 1 ou 3 s'est montrée plus grande que celle des carbones 2. De sorte que les réactions, au lieu de s'effectuer dans le sens désiré par les carbones 2, c'est-à-dire symétriquement, se produisent dissymétriquement par les carbones 1 ou 3 et dans ce cas fournissent de tout autres substances. Néanmoins, les travaux se poursuivent dans cette voie aussi rapidement que le permettent les loisirs de l'étude des rubènes eux-mêmes. Voici quelques-uns des résultats publiés à ce jour :

On a préparé et décrit la diphényl-3.3-hydrindone-1 (12) (*fig*. 41),

C^6H^5 C C^6H^5 CH^2 CO

Fig. 41.

ainsi que ses dérivée mono et dibromés (13). On a eu l'occasion de constater à ce propos une assez rare migration d'aryle le long d'un cycle. Le dérivé monobromé perd facilement une molécule d'acide bromhydrique en donnant la 2.3-diphénylindone (*fig*. 42), par con-

C^6H^5 C C^6H^5 C $-Br$ $-H$ CO — BrH → $C.C^6H^5$ $C.C^6H^5$ CO

Fig. 42.

séquent avec migration d'un phényle de la position 3 à la position 2 (13). On a fait connaître, en outre, certaines réactions nouvelles de cette diphénylindone (14), eu particulier son comportement assez singulier sous l'influence du pentachlorure de phosphore et aussi des agents d'hydrogénation.

La 3.3-diphénylindone a servi de base à la préparation du 1.1-diphénylindène, de l'hydrindène correspondant et de plusieurs de leurs dérivés (68).

Des travaux, en voie de publication, ont été faits par la suite sur le diphényl-1.3-indanol-1, l'indène correspondant et leurs dérivés. D'autres sont en cours sur la phényl-3-hydrindone-1, ainsi que sur le dicéto-1.3-indane.

Les satellites du tétraphénylrubène.

Un à-côté de la chimie du tétraphéuylrubène, les « satellites » ou corps formés en même temps que lui, ne pouvait pas être laissé complètement dans l'ombre, quand ce n'eût été que pour voir si l'on ne retrouvait pas chez d'autres composés du groupe l'aptitude à former des oxydes dissociables. On avait, en outre, dans la production de ces matières, de précieux indices à recueillir sur les

transformations dont est le siège la matière première qui fournit le rubène.

On a dénombré jusqu'à douze satellites, dont la présence a été une cause d'interminables difficultés dans la purification du rubène; seuls trois d'entre eux, mais un surtout, ont fait l'objet de recherches spéciales.

Corps jaune et brun. — On s'est occupé tout d'abord (27, 28) de deux corps appelés provisoirement jaune et brun. Ce sont des hydrocarbures qui ont manifesté deux particularités dignes d'être notées. D'une part, ils ont une formule plus hydrogénée que celle du rubène, $C^{42}H^{30}$ au lieu de $C^{42}H^{28}$, ce qui révèle par conséquent pendant la formation du rubène un processus d'hydrogénation qui n'eût pas été soupçonné sans cela.

D'autre part, ces hydrocarbures présentent des phénomènes de luminescence fort nets lorsqu'ils ont été insolés; par chauffage ultérieur à température peu élevée, si l'on se tient dans une chambre obscure, on voit apparaître une lueur nette, perceptible même dès la température ordinaire quand l'irradiation a été suffisamment intense. En dehors de son intérêt propre, ce phénomène est surtout à retenir parce qu'on le retrouve chez l'oxyrubène, comme on le verra plus loin. On n'a pas encore reconnu les liens susceptibles d'exister entre ces luminescences, mais on a établi que chez les corps jaune et brun, elles n'étaient pas accompagnées, comme chez le rubène, de l'émission d'oxygène libre.

Corps blanc fluorescent. — Quand on effectue la préparation du tétraphénylrubène d'une manière un peu brutale, principalement quand on ne met pas d'alcali comme adjuvant, il apparaît des proportions parfois élevées d'un hydrocarbure incolore présentant une fluorescence violette extrêmement intense (3); de là le nom de corps blanc fluorescent qui lui avait été donné provisoirement.

On a pu élucider entièrement les relations de ce corps avec le tétraphénylrubène et même l'en faire dériver par une série de réactions régulières qui en fixent la constitution (38, 45). A l'inverse des hydrocarbures jaune et brun, il contient moins d'hydrogène que le tétraphénylrubène : $C^{42}H^{26}$ au lieu de $C^{42}H^{28}$. On l'a préparé en enlevant deux atomes d'hydrogène à ce dernier. On forme d'abord le dihydroxydihydrotétraphénylrubène (voir p. 833); ce corps, traité par des catalyseurs de déshydratation même aussi peu actifs que l'acide acétique, perd deux molécules d'eau en donnant l'hydrocarbure incolore fluorescent. La formule ressort d'elle-même de ces réactions (*fig.* 43) : c'est celle d'un diphényl-1.3'-diphénylène-1.1'.3.3'-dihydro-1.3'-rubène, si on la lit dans le sens horizontal, et d'un diphényl-9.11-diphénylène-9.12.10.11-dihydro-9.11-naphtacène, si on la lit dans le sens vertical ou après avoir fait tourner la précédente d'un angle droit.

La naissance d'un pareil corps, moins hydrogéné que le rubène, explique la possibilité d'apparition de corps plus hydrogénés du genre des hydrocarbures jaune et brun ci-dessus.

Badoche (47, 48) a essayé de revenir par hydrogénation du dlpbényldiphénylènedihydrorubène au tétraphénylrubène. Comme il était à prévoir d'après la constitution de l'hydrocarbure, cet objectif n'a

Dihydroxy-1.3'-dihydro-1.3'-tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène.

$-2\ H^2O$

ou (après rotation de 90°).

Diphényl-1.3'-diphénylène-1 : 1'. 3 : 3'-dihydro-1.3' rubène.

Diphényl-9.11-diphénylène 9 : 12. 10 : 11-dihydro-9.11-naphtacène.

Formule unique, représentée suivant deux directions orthogonales.

Fig. 43.

pas été atteint, mais l'étude ne s'en est pas moins montrée fructueuse puisqu'elle a abouti à la découverte d'une série d'hydrocarbures incolores et de l'hydrocarbure bleu mentionné précédemment.

CHAPITRE DEUXIÈME

ÉTUDE SPÉCIALE DE L'OXYDATION DES RUBÈNES. — LES OXYRUBÈNES, OXYDES DISSOCIABLES.

1. — L'absorption et la réémission d'oxygène libre par les rubènes.

A. — *Description de l'expérience fondamentale dans le cas du tétraphénylrubène.*

Quand un rubène, par exemple le tétraphénylrubène, est exposé à la lumière en solution étendue, sans précaution contre l'air, il absorbe l'oxygène atmosphérique en se décolorant. Par évaporation du solvant, on obtient comme résidu une substance incolore, en beaux cristaux ; c'est l'oxyrubène. Ce composé contient de l'oxygène à raison d'une molécule par molécule de rubène ; il retient, en outre, du solvant en proportions variant avec chaque cas individuel.

En désignant par R la molécule de rubène, la réaction d'oxydation peut être ainsi symbolisée :

$$\underset{\text{Rubène}}{R} + \underset{\text{Oxygène libre}}{O^2} + \underset{\text{Solvant}}{\text{Solv.}} = \underset{\text{Oxyrubène}}{R[O^2], \text{Solv.}}$$

Les cristaux d'oxyrubène sont relativement stables à la température ordinaire, mais, chauffés entre 100° et 200°, ils dégagent de l'oxygène libre et du solvant, tandis que la masse prend la teinte foncée du rubène primitif régénéré : c'est la dissociation de l'oxyrubène.

$$\underset{\text{Oxyrubène}}{R[O^2], \text{Solv.}} \xrightarrow{\text{chauffage}} \underset{\text{Rubène}}{R} + \underset{\text{Oxygène libre}}{O^2} + \underset{\text{Solvant}}{\text{Solv.}}$$

Cette réaction, sans exemple en chimie organique, a été, comme bien l'ou pense, étudiée avec beaucoup de soin et elle est encore constamment l'objet de nouvelles expériences. Quelques détails vont être donnés sur elle dans les paragraphes qui suivent.

a) *L'absorption de l'oxygène par le rubène.* — Elle n'a lieu qu'en solution et à la lumière. D'une part, le rubène solide est stable à l'air et à la lumière, et, d'autre part, ses solutions sont stables à l'air dans l'obscurité.

Toutefois, il n'est pas nécessaire que toute la masse soit en solution : les cristaux mouillés de solvant s'oxydent peu à peu à la lumière, parce qu'ils passent en solution au fur et à mesure que progresse la transformation.

Comme il arrive souvent avec les réactions photochimiques, la vitesse, pour un éclairement donné, est d'autant plus grande que la solution est plus diluée. On a dès lors intérêt à effectuer l'oxydation sur des liqueurs très étendues, car on évite par là les actions secondaires de la lumière sur l'oxyrubène formé. Le terme de la réaction est indiqué par la perte de coloration et surtout de fluorescence, test très sensible de la présence de rubène.

La lumière du jour convient bien, mais on a aussi de bons résultats avec la lumière artificielle, qui permet des irradiations au moins aussi intenses et surtout plus régulières. L'oxydation n'est un phénomène ni très rapide ni très lent ; sa durée à la lumière du jour varie, suivant l'état du ciel, de quelques minutes à plusieurs heures, ou même davantage quand le temps est très couvert.

La concentration de la liqueur, après décoloration, doit être faite à basse température, sinon il se produit une dissociation. Déjà, par ébullition des solutions benzéniques, il apparaît des quantités notables de rubène.

Les rendements sont toujours bons et, en se plaçant dans les meilleures conditions, on arrive à obtenir en produit pur de l'ordre de 99 0/0 des quantités théoriques.

Quelques essais d'actions antioxygènes ont été faits (3) : l'hydroquinone et son éther monométhylique, la pyrocatéchine et son éther monométhylique, l'iode ont nettement ralenti l'oxydation à la concentration de 1 0/0. Contrairement à ce que l'on serait peut-être tenté de croire, le ralentissement n'est pas dû à un effet d'écran, car,

interposées sur le trajet des rayons lumineux, les solutions des inhibiteurs sont sans action.

b) *L'oxyrubène dégage de l'oxygène par chauffage.* — L'oxyrubène dégage un gaz quand on le chauffe; si l'élévation de température est assez rapide, comme dans la détermination du point de fusion instantanée, l'émission gazeuse se manifeste par un bouillonnement.

Pour étudier la décomposition thermique, on enferme un poids connu de substance dans un récipient en verre que l'on met en relation avec une chute à mercure munie d'un dispositif à recueillir les gaz ; on intercale entre les deux un réfrigérant à neige carbonique destiné à retenir les vapeurs condensables.

On caractérise l'oxygène par ses réactions analytiques ordinaires. Le gaz, préalablement lavé à la potasse, est absorbable par le pyrogallate de potassium, avec développement de la coloration intense bien connue ; il est également absorbé par l'hydrosulfite de sodium ; c'est donc bien de l'oxygène.

La démonstration peut être faite aussi par l'épreuve classique, consistant à rallumer une allumette qui présente un point en ignition. Toutefois, la présence de solvant apporte une petite complication que l'on n'a pas avec les générateurs minéraux d'oxygène. C'est que l'oxygène provenant de la dissociation des oxyrubènes est accompagné des vapeurs du solvant simultanément libéré; il véhicule ainsi du combustible, il en transporte même plus qu'il n'en peut brûler. Avec le benzène, par exemple, qui est retenu par l'oxytétraphénylrubène à raison d'une demi-molécule, $1/2 C^6H^6$, il faudrait 4,5 molécules d'oxygène pour une combustion complète, c'est-à-dire 3,5 fois plus que n'en peut produire la dissociation. Le gaz brut de la dissociation constitue donc un mélange tonnant qui fait explosion au contact de l'allumette.

On pourrait songer à éviter cet inconvénient en utilisant des solvants à tension de vapeurs négligeable; mais ce n'est pas facilement réalisable. Si l'on voulait être sûr de ne pas laisser de solvant léger, il faudrait effectuer la préparation de l'oxyrubène en solution dans un solvant lourd, ce qui obligerait pour évaporer, même sous pression réduite, à chauffer à des températures où la dissociation commence.

Il est plus simple d'arrêter les vapeurs par condensation. Avec un petit réfrigérant à neige carbonique placé sur le trajet du tube abducteur, l'épreuve du pouvoir comburant prend la forme d'une expérience de cours vraiment saisissante : une matière organique, l'oxyrubène, *chauffée à la flamme*, abandonne un gaz qui, venant au contact d'autres matières organiques en ignition, avive énergiquement leur combustion *.

c) *Degré de pureté de l'oxygène dégagé.* — Si le chauffage a été fait sans précaution, comme dans l'expérience de cours précédente, où l'on chauffe à la flamme, on constate dans l'oxygène la présence d'anhydride carbonique, à une teneur atteignant 5 0/0 dans le cas

* Cette expérience a été reproduite devant les Membres de la Société Chimique de France, au cours de la conférence du 9 décembre 1932.

du rubène ordinaire. Il en est de même avec un chauffage modéré, si la température s'élève jusque vers 200°.

Si l'on opère, au contraire, à température assez basse, 140° pour l'oxytétraphénylrubène, on obtient de l'oxygène rigoureusement pur, à la précision des techniques usuelles d'analyse des gaz : les quelques millièmes de résidu gazeux non absorbables qui restent toujours sont vraisemblablement de l'azote apporté par les réactifs. Le dégagement gazeux, quand il a cessé à 140°, reprend si l'on chauffe jusqu'à 180°, mais alors le gaz est formé d'anhydride carbonique sensiblement pur. Ainsi l'oxygène se dégage seul et l'anhydride carbonique fait de même : ce sont deux réactions nettement séparées et indépendantes. Par suite, le gaz carbonique n'a pas pour origine une combustion partielle, comme on aurait pu le croire avec quelque raison ; il résulte d'une réaction secondaire d'autoxydation, dont on se préoccupe actuellement de rechercher si elle est antérieure ou consécutive au chauffage.

L'anhydride carbonique doit être sans doute accompagné de quantités équivalentes de vapeur d'eau : celle-ci n'a pas été recherchée spécialement.

En dehors de là, il ne paraît pas se faire d'autre gaz et, en particulier, pas d'oxyde de carbone, ou tout au moins s'il s'en produit, ce ne peut être que dans la limite étroite des erreurs de mesures.

La dissociation de l'oxyrubène fournit donc de l'oxygène pur.

d) *Le rendement en oxygène.* — Les rendements en oxygène pur, à partir de l'oxytétraphénylrubène, oscillent aux environs de 75-80 0/0 de la valeur théorique.

Déjà élevés quand ils concernent les réactions classiques simples, de pareils rendements sont étonuants pour une réaction d'apparence aussi paradoxale.

Bien qu'ayant ainsi obtenu d'emblée ce résultat inespéré, on a essayé, d'ailleurs sans succès jusqu'à ce jour, d'élever encore le taux d'oxygène libéré. On continue les expériences avec l'espoir de trouver de meilleures conditions expérimentales.

On n'a pas manqué, non plus, de se préoccuper d'établir le bilan des transformations par rapport à l'oxygène. Compte tenu de ce qui est sous forme d'anhydride carbonique, soit 5 0/0 environ, on constate une perte de 15 à 20 0/0, qui ne paraît pas due à une réaction incomplète, car on n'a pas retrouvé d'oxyrubène inaltéré. Une part de ce qui manque doit correspondre à la production d'un peu d'eau et une autre part à l'oxydation d'un peu de solvant; en fait, quand le solvant est le benzène, on note toujours une odeur de phénol. Mais la majeure partie doit rester dans les résidus sous forme de produits divers d'oxydation du rubène, produits que l'on est en train de recherchcr.

e) *La réaction libératrice d'oxygène est réellement une dissociation.* — La première idée qui vient à l'esprit pour expliquer l'apparition d'oxygène libre est d'admettre une dissociation de l'oxyde du rubène, avec régénération des constituants primitifs, l'oxygène et le rubène, conformément à l'équation donnée plus haut : $R[O^2] \rightarrow R + O^2$.

Il est prudent, toutefois, d'y regarder de plus près, car il existe

d'autres réactions libératrices d'oxygène, mais où un atome de cet élément n'est relaxé que sous rançon d'un autre atome définitivement enchaîné dans la molécule d'oxyde. C'est ce qui advient dans la décomposition de nombreux peroxydes dont l'eau oxygénée est le prototype :

$$H^2O{=}O \rightarrow H^2O + 1/2O^2$$

un seul des deux atomes d'oxygène du groupement peroxydique $>O=O$ est mis en liberté, l'autre reste fixé sans retour.

La distinction exacte entre les deux sortes de réactions a un grand intérêt théorique pour les corps, comme les rubènes, dont l'oxyde générateur d'oxygène est formé par absorption directe d'oxygène libre : seule, en effet, la dissociation peut prendre le caractère réversible, dont on verra d'importantes conséquences au chapitre troisième.

Dans les cas favorables, la discrimination est facile : alors que, dans la dissociation, tout l'oxygène abandonne la molécule, la moitié seulement se trouve libérée quand il y a désoxygénation de peroxydes du type eau oxygénée. Par suite, le rendement, rapporté à l'oxygène total du groupement peroxydique, pourra s'élever jusqu'à 100 0/0 dans la dissociation, tandis que par l'autre réaction, il ne dépassera jamais 50 0/0 : un rendement supérieur à 50 0/0 est donc la preuve manifeste d'une dissociation vraie, c'est-à-dire d'une séparation pure et simple de l'oxygène et de son support.

En ce qui concerne l'oxytétraphénylrubène et quelques autres rubènes analogues, il ne saurait y avoir ambiguïté ; les rendements excèdent tellement la limite de 50 0/0 qu'il ne peut y avoir aucun doute sur la nature de la réaction productrice d'oxygène : c'est vraiment une dissociation.

Il n'en est plus de même pour d'autres rubènes en cours d'étude ; et la question eut été difficile à trancher pour eux, sans l'antécédent de ceux qui donnent des rendements élevés.

Sans doute, dans ces cas douteux, pourrait-on arguer, en faveur de l'idée d'une dissociation, du fait qu'il y a toujours une régénération du rubène corrélative à l'émission d'oxygène. Mais il n'y a pas là de preuve décisive, car une réaction de dismutation serait fort bien capable de fournir du rubène, sans émission d'oxygène, à partir d'un oxyde, par exemple, pour fixer les idées, la réaction *imaginaire* suivante :

$$\underset{\text{Monoxyde de rubène}}{2RO} \xrightarrow{\text{dismutation}} \underset{\text{Rubène régénéré}}{R} + \underset{\text{Dioxyde}}{RO^3}$$

S'il en était ainsi, le phénomène global aurait bien les apparences d'une dissociation, puisqu'il y aurait régénération partielle des constituants primitifs de l'oxyde, l'oxygène et le rubène, comme si l'équation de la réaction était de la forme :

$$\underset{\text{Oxyrubène}}{R[O^2]} \rightarrow O^2 + R$$

mais, en réalité, le mécanisme en serait tout autre :

$$2R[O^2] \xrightarrow[\text{type eau oxygénée}]{\text{Destruction du}} O^2 + 2RO \xrightarrow[\text{du monoxyde}]{\text{dismutation}} R + RO^2$$

En vertu de ce mécanisme, oxygène et rubène prendraient naissance, non pas solidairement dans une réaction unique de scission, mais indépendamment l'un de l'autre dans deux réactions n'ayant aucun lien entre elles. Naturellement, ici encore, on ne recueillerait pas plus d'un atome d'oxygène sur deux, la réaction globale étant :

$$2R[O^2] = O^2 + R + RO^2.$$

La seule preuve irréfutable d'une dissociation de l'oxyrubène est donc l'obtention d'un rendement en oxygène supérieur à 50 0/0; voilà pourquoi il a paru utile de souligner que l'oxytétraphénylrubène et plusieurs de ses analogues remplissaient surabondamment cette condition.

f) *Le rubène régénéré.* — La masse résiduelle se présente généralement comme une résine rouge foncée sans apparence cristalline. Toutefois, si le chauffage a été assez prolongé sous un vide poussé, on observe, dans la partie supérieure non chauffée du récipient, de beaux cristaux de rubène formés par sublimation. La masse amorphe cristallise instantanément dès qu'on la mouille de solvant. On en retire, en proportions correspondantes à l'oxygène recueilli, un hydrocarbure de tous points identique au tétraphénylrubène initial.

En particulier, ce rubène régénéré est apte à subir une deuxième oxydation, suivie d'une deuxième dissociation, avec une deuxième régénération. La même série a été renouvelée une troisième fois, ce qui suffit à démontrer qu'il y a bien réellement retour à l'état initial : le rubène est donc, tout au moins théoriquement, capable de reproduire indéfiniment le cycle d'absorption et de réémission de l'oxygène.

Dans la pratique, tant du fait de la réaction elle-même que des opérations de purifications, chacun des cycles successifs est marqué par une perte de matière qui en limite bientôt le nombre.

g) *Le solvant dégagé.* — C'est du solvant de cristallisation, comme le montre la variation des formes cristallines et des points de fusion instantanée, suivant la nature du solvant au sein duquel naissent les cristaux (5).

Il est assez énergiquement retenu pour ne pas pouvoir être éliminé sans qu'il y ait simultanément dissociation complète de l'oxyde ; quand on opère avec la trompe à mercure, on ne constate pas sensiblement de condensation de solvant dans le réfrigérant à neige carbonique avant qu'apparaissent les premières bulles gazeuses dans la colonne mercurielle.

La question se posait alors de savoir si le solvant n'était pas lié à la molécule aussi énergiquement que l'oxygène. Il n'en est rien, tout au moins en solution ; dissoute dans un nouveau solvant, la molécule abandonne l'ancien pour cristalliser avec le nouveau. De plus, la cryoscopie marque nettement une scission (5).

La teneur en est assez difficile à déterminer avec précision. Tout d'abord, il est peu commode de dessécher à fond une matière comme un oxyrubène qui, très fragile, se décompose non seulement à température peu élevée, mais même déjà lentement à froid dans le vide. Par conséquent, on est exposé, soit à laisser un petit excès de solvant de mouillage, soit à décomposer une fraction du produit. D'un autre côté, la détermination elle-même rencontre quelques difficultés spéciales. On l'a effectuée par trois procédés distincts (5).

La première des trois méthodes a consisté à peser le liquide condensé dans le réfrigérant à neige carbonique, lors de la dissociation. Cette méthode directe serait la plus sûre, mais elle comporte plusieurs causes d'erreurs; une part du solvant peut être retenue par la masse très visqueuse des résines résiduelles; de plus, il distille, en petite quantité il est vrai, des produits de décomposition; enfin, comme on extrait complètement les gaz par un vide poussé, une faible partie des vapeurs peut échapper au réfrigérant pour aller se condenser et se perdre sur les parois du tnbe de la chute à mercure.

Dans une autre méthode, on a déterminé la grandeur moléculaire par cryoscopie. Suivant que le solvant cryoscopique diffère de celui que contiennent les cristaux, ou bien au contraire lui est identique, on doit tenir compte de la séparation du solvant en solution, ou, au contraire, la négliger; de là deux sortes de résultats qui se recoupent mutuellement. Malheureusement, la précision de ce genre de déterminations n'est pas assez grande pour fixer exactement la teneur en solvant, quand la molécule est aussi lourde que celle du tétraphénylrubène.

Enfin, un troisième procédé a consisté à établir la composition centésimale des oxydes, soit par combustion quand on avait des solvants non halogénés comme le benzène, soit par détermination de l'halogène quand on utilisait un solvant halogéné, tel que le bromobenzène.

D'après l'ensemble des données, on a admis que l'oxytétraphénylrubène retenait les solvants suivants: bromobenzène, benzène et oxyde d'éthyle, dans la proportion d'une molécule pour le premier et d'une demi-molécule pour les deux autres.

Cette détermination exacte de la teneur réelle en solvant semblera peut-être avoir pris un temps exagéré; ce qui a incité à le faire, c'est le désir d'avoir une formule sûre pour les divers calculs concernant la molécule de l'oxyrubène et ses transformations (rendement en oxygène dans la dissociation, chaleur de formation, etc.).

Pratiquement, on ne cherche pas à distinguer entre le solvant de mouillage et le solvant de constitution; pour obtenir, par exemple, le rendement en oxygène, on compte comme solvant tout ce qui est retenu par la neige carbonique, sous le vide, peu de temps maintenu, correspondant à une pression de 1/100[e] de millimètre.

h) *La luminescence.* — Quand on effectue la dissociation de l'oxyrubène à l'obscurité complète, on observe une luminescence faible, mais fort nette, pourvu que l'on ait pris le soin de rester au préalable assez longtemps dans l'obscurité. Le phénomène n'est

pas dû à une triboluminescence, puisqu'il se produit en solution, ni à une oxydation du solvant, puisque son intensité n'est pas accrue par la présence de solvants facilement oxydables tels que l'aldéhyde benzoïque, etc.

Il est intéressant de mettre en parallèle ce phénomène de luminescence avec ceux qui ont été décrits plus haut, justement pour deux des corps qui se forment avec le tétraphénylrubène, le corps jaune et le corps dit brun. Ce double rapprochement d'origines et de propriétés photophores n'est sans doute pas dû à un pur hasard; les trois composés tiennent évidemment de leur commune naissance la même particularité de constitution à laquelle est attaché le pouvoir d'émettre de la lumière par chauffage après irradiation préalable.

De ces analogies ressort comme conséquence immédiate que l'émission lumineuse n'est probablement pas eu relation avec la mise en liberté d'oxygène, puisque chez les corps jaune et brun, ce gaz n'apparaît pas; peut-être dépend-elle de l'une des réactions accessoires qui limitent le rendement de la dissociation. Il reste d'ailleurs à établir si l'oxygène y prend quelque part.

i) *La température de dissociation.* — Il n'y a pas de température de dissociation définie. Pour l'oxytétraphénylrubène, quand on opère sous le vide de la trompe à mercure, on n'observe de dégagement appréciable d'oxygène qu'au-dessus de 100°; mais il faut s'élever jusque vers 140° pour que l'opération n'ait pas une durée excessive.

Si, au lieu de prendre comme test de dissociation le dégagement gazeux, on utilise l'apparition de rubène, test beaucoup plus sensible, on observe une décomposition à des températures plus basses. La solution benzénique incolore d'oxyrubène manifeste, au bout de quelques minutes, la fluorescence caractéristique du rubène quand on la chauffe à l'ébullition, soit vers 80°. Seulement les quantités correspondantes d'oxygène sont infimes et ne sauraient être décelées; on est ainsi privé de la preuve qu'il y a bien dissociation.

En somme, la dissociation, si elle a lieu en dessous de 100°, progresse avec une lenteur telle qu'elle n'est pas révélable par l'oxygène libéré.

j) *La décomposition à froid. La pression critique.* — Il y avait pourtant un grand intérêt à savoir si la scission de l'oxyrubène en oxygène et rubène n'était pas réalisable à la température ordinaire.

Comme, d'après les données précédentes, il était à craindre que la durée du phénomène spontané le rendît inappréciable, on a songé à l'activer par la lumière.

Effectivement, quand on expose à la lumière une solution incolore d'oxyrubène privée d'air par le vide, on observe plus ou moins vite, suivant l'intensité lumineuse, la fluorescence et la teinte du rubène (6); avec une lumière intense, le phénomène a lieu en quelques minutes. Fluorescence et couleur sont bien celles du rubène libre, car elles disparaissent rapidement si l'on introduit de l'air dans le récipient sans interrompre l'afflux de lumière.

Ainsi donc, en l'absence d'oxygène, l'oxyrubène libère du rubène

à la lumière, tandis qu'en présence d'oxygène, le rubène forme l'oxyrubène. En d'autres termes, suivant la présence ou l'absence d'oxygène, les deux phénomènes inverses sont susceptibles de se produire à la lumière : soit l'oxydation du rubène, soit sa régénération à partir de l'oxyde.

Cette simple expérience manifestait une influence de la pression que l'on s'est aussitôt préoccupé de préciser.

On a disposé à la lumière solaire diverses prises d'une même solution incolore d'oxyrubène, réparties dans des tubes où l'on avait enfermé simultanément de l'oxygène sous des pressions variées ; on a constaté l'apparition de rubène dans les tubes où régnait une pression inférieure à une valeur déterminée, au-dessus de laquelle les liqueurs demeuraient incolores. Il paraît donc exister une certaine pression critique d'oxygène, au-dessous de laquelle l'oxyrubène ne paraît pas stable à la lumière, et au-dessus de laquelle, au contraire, ce serait le rubène libre qui ne saurait subsister (6).

En première approximation et en s'en tenant aux apparences, il a été émis l'hypothèse que l'oxyrubène était dissociable dans les conditions mêmes où il se formait, c'est-à-dire sous l'influence de la lumière ; en conséquence de quoi, la pression critique observée correspondrait à une tension de dissociation.

En y regardant de plus près, l'intervention de la lumière dans le phénomène oblige à faire quelques réserves, car il n'est pas absolument exclu que l'apparition de rubène soit due, non à une dissociation, mais à une réduction photochimique par le solvant. La pression critique correspondrait alors à celle au-dessus de laquelle la photo-oxydation du rubène serait plus rapide que sa photoréduction ; dans ce cas, au lieu de l'équilibre statistique supposé, il y aurait en réalité consommation continue d'oxygène.

Des expériences sont en cours pour tâcher d'élucider ce point délicat : elles se heurtent à de grandes difficultés pratiques, dont l'énumération n'a pas sa place ici.

La pression critique ne se prête guère aux déterminations de grande précision, en raison du mal qu'il y a à réaliser dans une série d'essais des conditions comparables d'éclairement. Ce qu'indiquent les mesures pour la pression critique est donc, plutôt qu'une valeur particulière, une zone, d'ailleurs assez étroite, de valeurs ; ainsi, pour l'oxytétraphénylrubène, à la température de 16° et avec l'éclairement solaire d'été, on a trouvé des valeurs de la pression critique oscillant entre 2 et 8 mm. de mercure.

B. — *Cas des autres rubènes.*

a) *Influence des particularités constitutives des rubènes.* — Les descriptions et observations qui précèdent concernent le rubrène ordinaire ou tétraphénylrubène ; en principe, elles sont transposables dans leurs grandes lignes à d'autres rubènes. La recherche des différences tenant aux particularités constitutives est l'une des parts principales du programme des travaux en cours d'exécution ;

elle est l'une des raisons que l'on a de préparer des rubènes variés et d'en accroître constamment le nombre. La comparaison sur une large échelle des différences de propriétés apportera d'utiles renseignements sur l'oxydabilité spéciale des rubènes et sur les problèmes de tous ordres qu'elle soulève.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent rassemblés les rendements en oxygène de la dissociation des oxyrubènes décrits à ce jour.

Les teneurs eu solvant sont variables d'un corps à l'autre; comme elles n'ont pas pour le moment d'intérêt général, elles ont été laissées dans l'ombre :

(b) *Tableau des rendements en oxygène dans la dissociation de divers oxyrubènes* (les autres sont en cours d'étude).

Tétraphényl-1.1'.3.3'-rubène	80 0/0
Bis(β-naphtyl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	80
Bis(*p*.bromophényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	70
Tétraphényldiméthylrubènes	70
	66
	64
Bis(*p*.carboxyphényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	58
— — — sel de Na.	54
Bis(*p*.méthoxyphényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	52

II. — Constitution des oxyrubènes.

En cherchant à déterminer la constitution des oxydes dissociables, on s'est surtout préoccupé de définir chez les rubènes le groupement qui leur confère leur oxydabilité spéciale, c'est-à-dire l'aptitude à absorber l'oxygène libre à la lumière et à le restituer par la chaleur. On va d'abord présenter un certain nombre de faits en relation avec le sujet, puis on discutera une formule provisoirement envisagée. Cette étude a porté principalement sur le tétraphénylrubène.

A. — *Les divers termes d'oxydation réductibles du tétraphénylrubène.*

Une propriété fort caractéristique du tétraphénylrubène, et qui se trouve manifestement en relation avec la dissociabilité de son oxyde, est la faculté qu'il a de contracter avec l'oxygène une série de combinaisons plus ou moins lâches, à partir desquelles il lui est possible de revenir par réduction à son état initial.

Les termes d'oxydation connus à ce jour sont au nombre de quatre : en désignant le rubène par R, on connaît l'oxyde dissociable $R[O^2]$, son isomère, l'isooxyrubène ou dioxyde RO^2, le monoxyde RO et enfin le corps dihydroxylé $R(OH)^2$. Les trois derniers ne sont pas dissociables, tout en étant facilement réductibles en rubène : on va les décrire avec quelques détails.

B. — *Oxydes du tétraphénylrubène, réductibles mais non dissociables.*

1° *Dioxyde ou isooxytétraphénylrubène, RO^2* (31). — Ce corps répondant à la formule RO^2 est obtenu par isomérisation de l'oxyde dissociable $R[O^2]$, sous l'influence d'une solution éthérée anhydre d'un sel de magnésium, par exemple l'iodure MgI^2. La transformation, qui a lieu avec un vif échauffement, se produit avec d'excellents rendements, pouvant dépasser 90 0/0. La même tranformation a lieu, quand on traite l'oxyde dissociable par le réactif de Grignard, sous l'influence, soit du réactif lui-même, soit du sel minéral de magnésium qu'il peut contenir.

C'est une substance incolore, cristallisée, contenant du solvant, une molécule par exemple quand le solvant est le benzène. Il a deux points de fusion instantanée, l'un à 168° avec perte de solvant, l'autre à 268° sans solvant. Il présente une différence essentielle avec son isomère, l'oxyrubène : il ne dégage pas la moindre trace d'oxygène par chauffage. Non seulement il n'est pas dissociable, mais il est exceptionnellement résistant à la chaleur. Il distille, inaltéré, vers 280°, sous une pression de 1/1000 de millimètre environ.

Sa constitution ressort de l'ensemble de ses propriétés chimiques. Avec les organomagnésiens, il ne donne aucune réaction immédiate; à la longue, à froid ou plus rapidement à chaud, il se laisse simplement réduire soit eu monoxyde ou en dihydroxydibydrorubène, soit en rubène libre. En présence de magnésium métallique et dans des conditions appropriées, il se transforme, comme on l'a vu plus haut (p. 803), en un rubène moins phénylé, le triphénylrubène (39). En dehors de là, on n'a constaté aucune autre action et en particulier aucune condensation avec la partie organique du réactif magnésien, ce qui exclut de la constitution du dioxyde les fonctions facilement attaquables avec condensation, telles que fonctions aldéhydes, cétones, esters, etc.

Les réducteurs enlèvent facilement tout l'oxygène en redonnant le rubène primitif, dont, par conséquent, la structure se retrouve chez le dioxyde, tout au moins dans la partie essentielle du squelette.

2° *Le monoxyde du tétraphénylrubène, RO* (16,43). — Le monoxyde peut se préparer par les deux voies inverses : oxydation du rubène ou réduction partielle de ses deux dioxydes, $R[O^2]$ et RO^2, toutes réactions ayant lieu avec d'excellents rendements.

Comme l'isooxyrubène, ce corps est incolore, retient du solvant et présente deux points de fusion instantanée, l'un vers 200° avec perte de solvant et l'autre à 325° sans solvant. Il se réduit facilement, lui aussi, en donnant le rubène.

3° *Le dihydroxydihydrotétraphénylrubène, $R(OH)^2$* (38). — Ce corps, qui correspond à l'addition de deux oxhydryles au rubène, a été obtenu pour la première fois par action du réactif de Grignard sur l'oxyde dissociable $R[O^2]$; mais il peut être préparé également, à partir de l'hydrocarbure, par l'oxydation classique au permanganate de potassium (43).

Ce corps est incolore, comme les deux autres, et sa fusion instantanée a lieu à 308°. A la manière des autres oxydes du rubène, il se réduit facilement en redonnant l'hydrocarbure. Il présente, en outre, deux réactions qui contribuent à établir ses relations avec les autres oxydes et à fixer la constitution du groupe. Il peut perdre une molécule d'eau en donnant un anhydride qui se trouve être identique avec le monoxyde RO. D'autre part, il peut perdre deux molécules d'eau en donnant un hydrocarbure incolore, mais fluorescent, moins riche en hydrogène que le rubène, de formule $C^{42}H^{26}$, au lieu de $C^{42}H^{28}$; cet hydrocarbure a été étudié plus haut (p. 822).

L'ensemble des réactions et transformations des trois oxydes RO^2, RO et $R(OH)^2$, leur a fait attribuer les formules suivantes, qui expliquent toutes leurs particularités (*fig.* 44):

Dioxyde, RO^2 (iso-oxyrubène).

Monoxyde, RO.

Dihydroxydihydro, $R(OH)^2$.

Fig. 44.

Enderlin (41 et recherches en cours) a retrouvé les mêmes particularités concernant les oxydes réductibles non dissociables pour d'autres rubènes.

C. — *Propriétés de l'oxygène dans l'oxyde dissociable.*

Un autre fait dont il y a lieu de tenir compte est l'absence de propriétés peroxydiques chez l'oxyrubène. Non seulement on ne lui a trouvé aucune des réactions habituelles des peroxydes, mais, chose étrange, on n'a même pas constaté chez lui de pouvoir oxydant, mises à part quelques réactions, du reste difficiles à interpréter.

Avec des réducteurs énergiques, on constate bien la transformation en rubène, mais cette réaction doit être plutôt considérée comme une propriété des oxydes non dissociables en lesquels l'oxyrubène se transforme sous l'influence des réactifs : c'est ce que l'on observe en particulier avec l'acide iodhydrique et avec le réactif de Grignard.

Ce dernier réactif, quelle que soit sa nature, ne transforme pas

l'oxyde dissociable en d'autres composés que l'isomère, le dioxyde non dissociable, et les produits de sa réduction partielle ou totale, c'est-à-dire le monoxyde, le corps dihydroxylé et le rubène, ce dernier en petite quantité : il n'a été relevé aucun indice d'une réaction quelconque de condensation avec le reste carboné apporté par l'organomagnésien *.

Ces observations s'accordent assez bien avec l'idée, un moment envisagée, que la molécule d'oxygène devait garder son individualité dans l'oxyrubène, un peu comme le solvant. Si les deux molécules primitives, celle de rubène et celle d'oxygène, s'étaient trouvées simplement associées dans l'oxyrubène, sans fusionner entre elles, on aurait eu une commode explication tout à la fois de la scission facile de l'oxyrubène en ses deux constituants, et aussi de l'absence de propriétés oxydantes chez l'oxyde dissociable, puisque l'oxygène y aurait gardé sa forme moléculaire peu réactive.

Toute séduisante qu'elle fût dans sa simplicité, cette interprétation n'a pas été maintenue.

Une première objection résidait dans les résultats des mesures cryoscopiques. Si la combinaison oxygène-rubène avait été du type moléculaire, l'on s'en serait aperçu, comme pour le solvant de cristallisation, par une dissociation en solution, donc par un abaissement corrélatif du point cryoscopique, ce que l'on n'a pas observé (5).

Une autre objection plus grave a été tirée de l'absence de coloration de l'oxyrubène. Le tétraphénylrubène a sa première bande d'absorption vers 5.300 Å ; l'oxygène, en s'unissant à la molécule, doit donc refouler de 1.300 Å au moins cette bande pour la chasser du spectre visible. Une telle transformation suppose un remaniement profond du système des liaisons; elle paraît peu compatible avec l'hypothèse d'une combinaison où rubène et oxygène n'échangeraient pas entre eux de valences ordinaires.

Cette hypothèse a été définitivement ébranlée par les études thermochimiques.

D. — *La formation de l'oxytétraphénylrubène est exothermique.*

L'interprétation des faits aurait été bien facilitée si l'oxyrubène, comme on pouvait l'imaginer en raison de son origine photochimique, et aussi à cause de l'émission de lumière qui accompagne sa dissociation, s'était trouvé formé avec accroissement d'énergie par rapport au système rubène-oxygène libres, en un mot si la formation de l'oxyrubène avait été endothermique.

Les déterminations des chaleurs de combustion sont formelles à cet égard (36) : la production de l'oxyrubène, $R[O^2]$, à partir du

* Au sujet de la réactivité des peroxydes organiques en général, voir Rieche (77); pour l'action spéciale des magnésiens, voir entre autres, Gilman et Adams (78).

rubène, $R + O^2$, dégage de la chaleur, 23 calories *. Effectuées à titre de comparaison sur l'isomère, l'isooxyrubène RO^2, et sur le monoxyde RO, les mesures ont donné 81 calories pour le premier et 39 pour le second.

L'examen de ces chiffres suggère quelques réflexions

L'oxydation photochimique du rubène est nettement exothermique : en conséquence, la lumière n'y a qu'une action catalytique et pourra être suppléée par un catalyseur approprié.

Sans attendre la découverte de ce catalyseur, on est en droit de penser que la formation de l'oxyrubène doit être un phénomène spontané, n'exigeant pas l'apport d'une énergie extérieure au système.

Comme de son côté, la dissociation de l'oxyrubène est incontestablement spontanée, il en résulte que l'addition de l'oxygène aux rubènes doit être réversible ; il est donc justifié, comme on l'a déjà fait à maintes occasions, d'invoquer cette réversibilité, bien que les conditions expérimentales n'en aient pas encore été trouvées.

La luminescence émise par l'oxyrubène, quand on le chauffe, n'est plus à considérer comme un effet de la dissociation : il n'y a pas d'énergie lumineuse emmagasinée conjointement avec l'oxygène. Il faut voir dans l'émission de lumière un à-côté de la réaction principale de scission, peut-être l'une des transformations accessoires qui dévient l'oxyrubène vers l'autocombustion et contribuent à abaisser le rendement en oxygène libre.

La chaleur dégagée par l'union de l'oxygène au tétraphényirubène, 23 calories, apparaîtra comme faible ou comme élevée suivant le point de vue. Elle paraîtra faible si on la compare aux 100 calories environ que dégagent ordinairement deux atomes d'oxygène pour former un dioxyde organique, une dicétone par exemple (65), ou même aux 81 calories dégagées par la formation de l'isomère de l'oxyde dissociable du rubène, l'isooxyrubène RO^2, ou encore aux 39 calories libérées par l'unique atome d'oxygène du monoxyde, RO. En somme, l'oxygène se donne bien un peu à la molécule de rubène dans l'oxyrubène, mais il est loin de se donner tout entier, et c'est sans doute la raison pour laquelle la séparation reste si facile.

Si l'on considère, au contraire, le petit nombre de calories que libèrent en général les combinaisons du type moléculaire, le nombre de 23 est trop grand pour laisser quelque appui à l'hypothèse d'une union de ce genre entre l'oxygène et le rubène.

* Ce chiffre demanderait, en toute rigueur, à être diminué de la chaleur de solvatation. On est obligé, en effet, de brûler l'oxyrubène avec son solvant de cristallisation, 1/2 molécule de benzène, non séparable sans destruction du produit : on retranche bien ensuite la chaleur de combustion du solvant, compte tenu du changement d'état, mais on n'a pas le moyen d'atteindre les données correspondant à l'union du solvant avec l'oxyde.

Par analogie avec les chaleurs d'hydratation courantes, la correction pour une demi-molécule de benzène ne doit guère dépasser une ou deux unités : il n'y a donc pas grave inconvénient à ne pas en tenir compte.

E. — *La formule provisoire proposée.*

Plusieurs sortes d'observations se liguent donc contre l'idée que la molécule d'oxygène conserve son individualité quand elle s'unit au rubène. Cette supposition avait été inspirée au début, surtout par une certaine répugnance à admettre la possibilité d'une rupture pure et simple de la liaison carbone-oxygène aux basses températures. Elle n'est plus soutenable : l'oxygène et le carbone échangent sûrement entre eux des valences ordinaires dans la molécule d'oxyrubène et la formule de constitution doit en tenir compte.

Il y aurait sans doute quelque témérité à prétendre fixer dès maintenant la structure de l'oxyrubène, d'une manière qui rende bien compte de la réaction si spéciale qu'est la dissociation d'un oxyde organique. On n'a pas la ressource de se guider sur quelque antécédent, ou de s'appuyer sur quelque analogie, puisqu'on ne connaît rien de similaire. Il faut donc s'attendre à ne pas mettre d'emblée la main sur la formule définitive.

Ces réserves faites, voici la formule qui a été provisoirement envisagée au laboratoire pour les oxyrubènes et qui est en assez bon accord avec les faits actuellement connus (*fig.* 45) :

R2 R3

R1 O–O R4

Formule provisoire proposée pour les oxydes dissociables des rubènes (R représente un reste monovalent quelconque carboné ou non).

Fig. 45.

Répond-elle à ce que l'on attend d'elle? Surtout explique-t-elle l'aptitude de la molécule à abandonner facilement son oxygène à l'état libre? Faute de termes de comparaison, il est difficile de répondre catégoriquement, bien qu'il y ait de sérieux arguments favorables, comme on va le voir.

En premier lieu, dans la structure admise, la molécule d'oxygène n'est pas entièrement disloquée; ayant maintenu l'union de ses deux atomes, elle s'est ménagé la possibilité de se reconstituer sans trop de peine dans son intégrité primitive : c'est le classique agencement peroxydique, dont on sait, par ailleurs, qu'il se prête à la régénération d'oxygène libre. En second lieu, l'enchaînement avec la molécule organique se fait par l'intermédiaire de deux carbones qui sont du type des carbones arylméthaniques, réputés justement pour l'affaiblissement de leur quatrième valence et les phénomènes de dissociation qui en résultent, comme la scission en radicaux libres, $Ar^3 \equiv C$-, par exemple.

Agencement peroxydique de la molécule d'oxygène, d'une part, union à la molécule organique par des valences atténuées, d'autre

part, telles doivent être au premier rang les raisons principales de l'aptitude à la dissociation des oxydes organiques.

Mais il en existe sûrement d'autres, car le relâchement des liaisons ne suffit pas à un peroxyde organique pour abandonner de l'oxygène libre. Les peroxydes des triaryiméthyles, Ar^3-O-O-Ar^3, entre autres, retiennent leur oxygène par une valence si débile qu'elle est incapable de garder certains éléments, tel l'iode; néanmoins, ces corps ne manifestent aucune tendance à libérer de l'oxygène *.

La condition supplémentaire indispensable doit être recherchée sans doute dans une particularité de structure qui permette à la molécule d'oxyde organique de repousser son oxygène sans prêter ailleurs le flanc à une contre-attaque. Cette clause implique évidemment pour l'arrangement générai des liaisons intéressées par la dissociation un ensemble bien équilibré qui mette la molécule à l'abri de trop fortes secousses, au moment de la scission. Définir *a priori* cet arrangement ne serait pas commode. Par contre, il saute aux yeux combien, de ce point de vue, la formule complètement déséquilibrée d'un triarylméthyle, $Ar^3{\equiv}C-$, diffère de la formule symétriquement charpentée d'un rubène : n'y a-t-il pas là une des principales raisons de la différence de comportement entre leurs peroxydes. En examinant, sur les deux schémas ci-dessous (*fig.* 46), ce que pourrait être la dissociation chez les deux sortes

On suppose que deux ébranlements de sens opposés naissent au moment de la rupture avec l'oxygène. S'ils sont subis simultanément par une même molécule bien équilibrée (rubènes) ils doivent s'y compenser au moins partiellement et s'y amortir rapidement. Subis, au contraire, séparément (triarylméthyles), ils doivent laisser chaque molécule dans un état " excité ", qui l'expose à une réoxydation plus profonde que la première et, cette fois-ci, définitive.

Fig. 46.

* L'essai en a été fait par Schmidlin et Hodgson (74), par Wieland (75), par R. Pummerer et F. Frankfurter (76) et enfin par nous-mêmes (60).

de peroxydes, il est évident que l'ébranlement communiqué à l'édifice moléculaire par la rupture brutale de chaque liaison carbone-oxygène doit se trouver annulé ou rapidement amorti dans le rubène, parce que les vibrations ont lieu simultanément en sens opposé dans les deux tronçons symétriques de la molécule. Les triarylméthyles, au contraire, s'ils étaient capables de rompre eux aussi avec l'oxygène, en subiraient chacun une commotion qui, n'étant pas compensée, se transmettrait intégralement à l'ensemble de leurs liaisons atomiques : il en résulterait un état d'activation éminemment propre à une nouvelle oxydation, plus profonde cette fois-ci, d'autant que, conjointement, l'oxygène se trouverait lui-même en état « excité », à cause de ses deux valences rompues et encore libres (*fig.* 46).

Il ressort de tout cela une notion d'apparence fondamentale en ce qui concerne la dissociabilité des oxydes organiques : c'est la nécessité d'un certain équilibre général de l'édifice moléculaire. On en trouve une preuve dans la comparaison avec le diphényl-1.3-benzofurane-2 (30) (*fig.* 47).

Diphényl-1.3-benzofurane-2. Tétraphényl-1.3.1'.3'-rubène.

Comparaison des formules d'un benzofurane et d'un rubène.

Fig. 47.

Les analogies de structure de ce corps avec le tétraphénylrubène sont manifestes. On rencontre, en particulier, chez les deux le même dispositif orthoquinonique, fermé par un cycle pentagonal, avec les deux mêmes carbones diarylméthaniques 1-3; le diphényl benzofurane est en quelque sorte un « hémirubène », à cette différence près qu'un atome d'oxygène remplace le carbone central dans le pentagone, échange qui, d'après les exemples connus, laisse subsister d'incontestables analogies.

En fait, les ressemblances entre les deux corps sont frappantes. Fortement colorés tous les deux, ils donnent l'un et l'autre des solutions fluorescentes et surtout, ce qui est plus important en l'espèce, ils ont en commun l'oxydabilité photochimique : leurs solutions se décolorent semblablement quand elles sont exposées à la lumière en présence d'air. On conçoit tout l'intérêt qui s'attachait à la recherche d'un oxyde dissociable dans les produits de l'autoxydation du benzofurane. Malgré de minutieuses investigations (30), il n'a été relevé aucun indice donnant à supposer que l'oxygène absorbé le fût sous une forme libérable, même partiellement : là s'arrêtent les ressemblances avec le rubène. Le dispositif orthoquinonique, fermé par un cycle pentagonal, est donc porteur de plusieurs des propriétés des rubènes et spécialement de l'oxydabilité photochimique, mais il est impuissant par lui-même, à

restituer de l'oxygène libre : faute, chez le benzofurane, d'être appuyé, comme chez les rubènes, par un deuxième groupement semblable qui l'équilibre et répartisse mieux les efforts, il s'effondre, sans résistance, sous l'attaque oxydante.

Dans le même ordre d'idées, si la dissociabilité des oxydes organiques dépend en quelque manière d'un équilibre bien assuré de l'édifice moléculaire, chez les rubènes la nature des quatre groupements substituants en 1, 1', 3, 3' doit avoir une grande influence sur cette propriété. Effectivement, comme on peut en juger déjà d'après le tableau des rendements en oxygène (p. 832), et comme l'établissent encore plus clairement les recherches en cours, l'action des quatre substituants est décisive : il est remarquable que le rubène le mieux équilibré, le tétraphénylrubène, avec ses quatre phényles identiques et symétriquement distribués, soit également celui qui donne les plus hauts rendements en oxygène restitué *. Comment ne pas voir dans la symétrie de l'édifice moléculaire la cause de son exceptionnelle résistance qui lui permet de subir tour à tour, sans céder, d'abord le choc de l'oxydation, puis la secousse de la rupture avec l'oxygène?

On conçoit dès lors tout l'intérêt d'une étude comparative de substituants variés : il suffirait, s'il en était besoin, à justifier les longs efforts qui ont été consacrés à l'obtention de rubènes nouveaux.

Bien expliquer la dissociation est assurément le principal argument en faveur de la formule des oxydes dissociables, et il est normal de s'y être quelque peu appesanti. Toutefois, il n'y a pas lieu de négliger pour cela d'autres arguments, d'intérêt subalterne il est vrai, mais dont la valeur démonstrative n'est pas moindre.

Telle est, par exemple, l'absence de propriétés oxydantes chez les oxyrubènes, bien que ces corps contiennent l'enchaînement peroxydique -O-O-. La formule en fait ressortir la raison : les deux atomes d'oxygène sont engagés dans un cycle hexagonal, dont la stabilité bien connue est un obstacle à la réactivité des atomes qui le forment. De même, l'absence de couleur des oxyrubènes s'accorde bien avec la structure bis-indénique, non chromophore, qui leur est attribuée et qui est en même temps celle d'autres dérivés incolores des rubènes tels les dihydrorubènes (42), leurs dérivés dihydroxylés (38) et monochlorés (20, 35), ou bien les monoxydes (16, 41).

En résumé, la formule envisagée pour la structure des oxydes dissociables mérite d'être prise en considération ; sans régler définitivement la question, elle lui apporte une solution provisoire, sans doute assez approchée.

* C'est au caractère du substituant plutôt qu'à son poids que doit revenir l'influence. De ce point de vue les groupements aromatiques, simplement hydrocarbonés, tels que naphtyle et phényle, paraissent identiques entre eux, car le remplacement de deux phényles par deux naphtyles n'abaisse pas le rendement. Les différences apparaissent dès que les substituants arylés sont eux-mêmes chargés de groupements étrangers, méthyle, méthoxyle, carboxyle, etc. ; elles sont incomparablement plus grandes avec les substituants non arylés.

CHAPITRE TROISIÈME

Quelques remarques concernant les oxydes dissociables.

I. — *Comparaison entre les oxydes dissociables minéraux et organiques.*

La propriété qui donne aux rubènes leur physionomie si particulière, c'est-à-dire le pouvoir d'absorber l'oxygène libre pour le régurgiter ensuite, n'est pas exceptionnelle en chimie minérale, comme elle l'est en chimie organique; il y en a même suffisamment d'exemples connus, pour qu'elle puisse être considérée comme normale chez les composés minéraux. Les rubènes paraîtraient donc, sous cet aspect, devoir créer un rapprochement entre la matière organique et l'inorganique.

Sans doute, la comparaison est-elle légitime; mais elle ne va pas loiu, car elle se heurte presque aussitôt à une différence essentielle entre les deux chimies. Quand un oxyde minéral se dissocie, c'est qu'il n'est plus capable de retenir son oxygène. Au contraire, l'oxyde organique qui se dissocie est encore fort bien capable de garder l'oxygène qu'il veut bien laisser partir. L'oxyrubène, par exemple, au moment où il se dessaisit de sa molécule d'oxygène, pourrait parfaitement la garder, ou même la reprendre sous forme de la combinaison stable non dissociable vue plus haut, l'isooxyrubène.

En conséquence, l'oxygène d'un oxyde organique dissociable, comme l'oxyrubène, se trouve sollicité vers deux évolutions diamétralement opposées (*fig.* 48) : la séparation ou, au contraire, le renforcement des liens.

$$R + O^2 \xleftarrow{\text{Dissociation}} R[O^2] \xrightarrow[\text{définitive}]{\text{Stabilisation}} RO^2$$

Rubène + Oxygène libres — Oxyrubène (dissociable) — Isooxyrubène (*non* dissociable)

Fig. 48.

Il y a là une particularité dont on ne saurait méconnaître la portée théorique pour notre connaissance des liaisons entre atomes à l'intérieur des molécules.

On se demande, par exemple, si la dissociation des oxyrubènes ne manifesterait pas l'existence de deux sortes d'unions entre le carbone et l'oxygène : l'une, révocable, permettant le retour en arrière, et l'autre, irrévocable, étant en quelque sorte au « cran d'arrêt ». Il se cacherait dès lors sous le tiret uniforme de nos symboles coutumiers, C-O, deux modes incompatibles d'enchaînement entre éléments.

Et si l'on voulait expliquer cette dualité, le plus simple serait de songer à deux sortes de combinaisons, dont la différence reposerait sur une inégalité des distances entre atomes combinés : en somme l'union du carbone et de l'oxygène serait à deux degrés, l'un

éloigné et l'autre rapproché. A ces degrés correspondraient obligatoirement des niveaux d'énergie distincts et ainsi s'expliquerait la grande différence, 58 calories, qui a été trouvée entre les chaleurs de combinaison de l'oxygène sous sa forme dissociable (oxyrubène, $R[O^2]$) et sous sa forme non dissociable (isooxyrubène, RO^2).

Dans leur position « écartée » les atomes des deux éléments auraient toutes les bonnes raisons d'être plus facilement séparables que dans leur position « resserrée », ordinaire, stable.

Mais ne conviendrait-il pas aussi de se demander si, au lieu d'être le fait d'un mode particulier de liaison entre éléments, la dissociabilité n'appartiendrait pas plutôt à un ensemble de liaisons solidaires à l'intérieur de la molécule. Ce serait, non pas une propriété individuelle d'atomes, mais une propriété collective d'associations d'atomes; elle s'exercerait, non à l'échelle atomique, mais à l'échelle moléculaire.

Il va sans dire qu'en s'efforçant, comme on l'a fait ci-dessus, d'établir une formule satisfaisante de l'oxyde dissociable, on donnait implicitement une adhésion à cette deuxième hypothèse, l'hypothèse que l'on pourrait appeler structurale.

Toute séduisante qu'elle puisse être pour les organiciens, celle-ci ne doit cependant pas faire écarter complètement la première, l'hypothèse atomique. Il est d'ailleurs facile d'accorder les deux.

Ce serait un genre spécial de groupement, une structure particulière, qui aurait la propriété, tout en enchaînant l'oxygène, de le maintenir, vis-à-vis des atomes de carbone, dans la position « écartée », dissociable. Le rôle du groupement serait de rendre assez solide cet édifice métastable, pour que la molécule correspondante, l'oxyde dissociable, soit devenue isolable, comme c'est le cas pour les oxyrubènes.

Bien que l'on ait à y revenir un peu plus loin, il est curieux de mentionner dès maintenant que deux conceptions analogues ont été émises autrefois et se sont déjà heurtées, justement pour interpréter le seul exemple connu, avant les oxyrubènes, d'oxyde organique dissociable, l'oxyhémoglobine. L'hypothèse atomique était celle des auteurs, les plus nombreux, qui faisaient de la dissociabilité de l'oxyhémoglobine une propriété de l'atome de fer; l'hypothèse structurale, d'ailleurs rarement exprimée et sous des formes assez vagues, était celle des auteurs qui admettaient l'intervention de la partie organique du pigment.

II. — *Les oxydes organiques dissociables, autres que les oxyrubènes.*

La matière organique éprouve une grande répugnance à abandonner de l'oxygène libre par chauffage. Même quand elle renferme quelqu'un des groupements peroxydés connus pour leur tendance à libérer de l'oxygène, elle ne subit habituellement rien d'autre par la chaleur qu'un remaniement intérieur, le plus souvent brutal, allant parfois jusqu'à l'explosion; les explosifs organiques ne sont, dans leur majorité, que des oxydes instables enclins à se transformer en dérivés d'oxydation stables.

Aussi, considère-t-on toujours comme une curiosité l'apparition d'oxygène libre à chaud au sein d'un milieu carboné : il faut dire que les exemples connus en sont très rares.

Parmi eux, il convient de retenir spécialement, comme seuls comparables aux oxyrubènes, ceux dont l'oxygène a été introduit, non par l'intermédiaire de réactifs oxydants, mais par capture directe de l'élément libre, par autoxydation.

Malgré des recherches bibliographiques minutieuses, il n'a été rencontré que très peu d'indications concernant une absorption d'oxygène suivie d'une réémission par une matière organique.

La plus nette est celle de Gaffron (69).

En exposant à la lumière des amines aliphatiques, additionnées de chlorophylle, comme activeur photochimique, cet auteur a constaté une rapide absorption d'oxygène suivie d'une réémission à l'obscurité *. Le dégagement est partiellement spontané et partiellement catalysé par MnO^2; il atteint jusqu'à 95 0/0 du rendement théorique.

A la différence de ce qui se passe pour les rubrènes, il n'a pas été isolé d'oxyde défini ; de plus, l'oxygène fixé est doué des propriétés peroxydiques ordinaires.

En dehors de ce remarquable travail, il n'y a guère à citer qu'une observation de Pummerer et Frankfurter (76), une de Grün (71), une de van der Beek (72) et une autre de La Lande (73). De l'oxygène a été obtenu en chauffant le produit de l'autoxydation, soit d'un radical dérivé du binaphtol (Pummerer et Frankfurter), soit de la paraffine oxydée à chaud (Grün), soit de l'aldéhyde benzoïque oxydé en solution acétonique (Van der Beek), soit d'un résinate oxydé sous haute pression (La Lande).

Il serait souhaitable que ces expériences soient reprises et précisées, car leur rareté même leur confère une extrême importance**. Il faudrait mettre hors de cause le gaz pouvant être éventuellement retenu par dissolution. De plus, il serait nécessaire de prouver, comme on l'a fait pour les rubènes, qu'il s'agit bien d'une dissociation et non pas d'un système irréversible de réactions d'oxydation, simplement accompagnées, à titre accessoire, d'une réémission partielle de l'oxygène initialement absorbé.

De toute manière, aucun de ces exemples n'approche en netteté de celui des rubènes, où les divers temps de l'allée et venue de l'oxygène sont si tranchés. En particulier, seuls les rubènes fournissent à l'état pur et cristallisé le terme d'oxydation dissociable

Le cas des rubènes serait même unique si l'on n'avait pas de sérieux motifs de lui comparer celui des pigments respiratoires, en

* Des composés oxygénés de bases organiques, libérant aussi de l'oxygène, ont été décrits par Traube et Kuhbier (70) sous le nom « d'hydroxoxydes »; mais ils sont obtenus par action de l'ozone et, par suite, n'entrent pas dans la catégorie des corps formés par absorption directe d'oxygène moléculaire.

** Sous le nom de « modèle respiratoire » on trouve signalé dans la littérature un complexe fer-indigo, susceptible d'absorber réversiblement l'oxygène. Des travaux récents ont infirmé cette observation ; il n'y a donc pas lieu de la décrire.

dépit du caractère mixte, à la fois organique et minéral, qu'imprime à ces derniers la présence d'un atome de métal. Vu son intérêt biologique, ce parallèle va être développé à part.

Toutefois, auparavant, il convient de s'arrêter sur un détail, plutôt secondaire en apparence, mais qui n'en a pas moins d'intéressantes conséquences.

A en juger par leur rareté, les configurations aptes à enchaîner réversiblement l'oxygène doivent être difficilement réalisables. Il se pourrait aussi que, sans être fréquentes, elles se trouvassent réalisées plus souvent qu'on ne l'a noté jusqu'ici, tout simplement parce qu'elles n'attirent pas l'attention. Il est en effet, remarquable que dans les exemples les plus nets, chez les rubènes et les pigments respiratoires, l'entrée et la sortie de l'oxygène soient signalées par des changements de couleur qui avertissent l'observateur le plus superficiel. Sans cette heureuse particularité, la fonction respiratoire de l'hémoglobine ne serait-elle pas restée ignorée bien plus tardivement ? Est-il même sûr qu'elle serait admise à l'heure actuelle sans conteste ?

En tout cas, pour les rubènes, ce sont les changements de coloration, perte puis réapparition de la couleur, qui ont mis sur la voie du phénomène.

Or, rien ne donne à penser que ces modifications de teintes soient obligatoires. Elles pourraient du reste avoir lieu tout aussi bien dans l'ultraviolet, c'est-à-dire sans effet perceptible à la vue, et ceci aussi bien chez les corps incolores que chez les colorés.

Dès lors, s'il se produisait sans être trahi par des changements de couleur, le phénomène aurait les plus grandes chances de ne pas être remarqué, car, sauf chez les molécules très légères, l'oxygène n'y interviendrait qu'en masses trop faibles pour être soupçonné d'un observateur non prévenu.

Parmi les corps organiques actuellement connus, n'en est-t-il pas qui possèdent, à l'insu de tous, l'oxydabilité réversible ?

III. *Les pigments respiratoires.*

Le rôle le plus connu des pigments respiratoires chez les animaux supérieurs est de prendre l'oxygène à l'extérieur des organismes et de le transporter dans l'intimité des tissus cellulaires.

Ces pigments sont, au premier chef, les hémoglobines des vertébrés, auxquelles s'apparentent quelques pigments d'invertébrés, véritables hémoglobines ou matières qui s'en différencient plus ou moins, telle la chlorocruorine de certains vers, l'hémocyanine des mollusques et crustacés, etc., sans oublier une substance aussi répandue dans tout le règne vivant que le cytochrome (Keilin).

Ils doivent leur fonction à la propriété dont ils jouissent d'absorber l'oxygène libre, puis de le restituer à l'état moléculaire. Prenons, par exemple, une hémoglobine, et représentons-la par le symbole usuel Hb, on aura au contact de l'air extérieur (*fig.* 49).

$$\underset{\text{Hémoglobine}}{Hb} + \underset{\text{Oxygène libre}}{O^2} \rightarrow \underset{\text{Oxyhémoglobine}}{HbO^2}$$

Fig. 49.

puis au niveau des tissus cellulaires (*fig.* 50).

$$HbO^2 \longrightarrow Hb + O^2$$
Oxyhémoglobine Hémoglobine Oxygène libre

Fig. 50.

Après quoi, le cycle recommence indéfiniment.

Il est difficile de ne pas être immédiatement frappé par l'analogie avec les rubènes (*fig.* 51 et 52) :

$$R + O^2 \longrightarrow R[O^2]$$
Rubène Oxygène libre Oxyrubène

Fig. 51.

et

$$R[O^2] \longrightarrow R + O^2$$
Oxyrubène Rubène Oxygène libre

Fig. 52.

Le parallèle ne se limite pas aux équations. Rubène et hémoglobine sont fortement colorés en rouge ; tous les deux, de même que leurs oxydes dissociables, sont cristallisés. En dehors de leur oxyde dissociable, l'un et l'autre donnent des termes d'oxydation réductibles mais non dissociables, l'isooxy, le monoxy et le dihydroxydihydro pour le rubène, la méthémoglobine pour l'hémoglobine. Les relations des divers termes d'oxydation entre eux sont représentés par des schémas semblables (*fig.* 53).

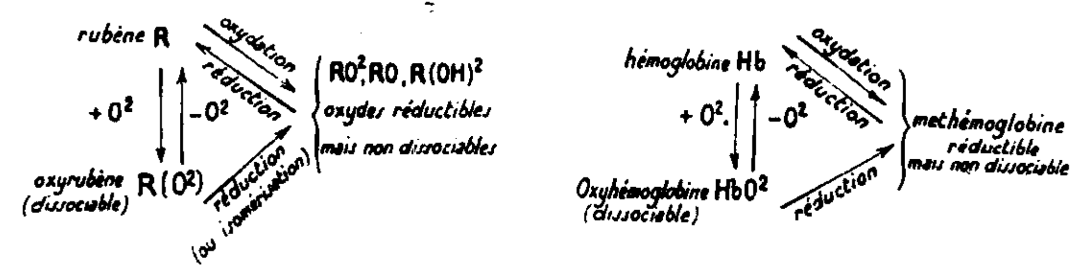


Fig. 53.

Par une coïncidence vraiment troublante, les formules des trois oxydes non dissociables du rubène correspondent exactement à trois de celles qui ont été proposées, chacune avec preuves expérimentales, pour la méthémoglobine, soit HbO^2, HbO et $Hb(OH)^2$.

Il est vrai que les travaux fort précis de Conant et de ses collaborateurs (79 et 80) ont fait adopter une quatrième formule, celle-là sans oxygène (ou avec un seul oxhydryle). Toutefois, bien que la question paraisse définitivement réglée, n'y aurait-il pas lieu de rechercher si la méthémoglobine est unique de son espèce, ou bien s'il n'en existe pas plusieurs, se distinguant par leurs degrés d'oxydation, l'une se produisant de préférence à l'autre, suivant les circonstances, comme on l'observe avec le rubène?

Une nouvelle analogie entre rubènes et hémoglobines serait la pression critique signalée chez l'oxyrubène, si elle s'avérait comme tension d'équilibre ; ce serait l'équivalent de la tension de dissociation que manifeste l'oxyhémoglobine. De toute manière, on doit

s'attendre (36) à trouver des conditions expérimentales où l'oxyrubène manifestera un équilibre avec la pression d'oxygène appliquée sur lui, tout comme le fait l'oxyhémoglobine.

Il va sans dire qu'il y a aussi des différences et certaines même considérables : le contraire eut été bien surprenant !

La plus intéressante à souligner concerne les constitutions, où la divergence est poussée à l'extrême. Il est, en effet, difficile d'imaginer molécules plus dissemblables que rubène et hémoglobine. Ces deux substances sont aux antipodes de la chimie ; la première, un hydrocarbure, se range parmi les plus simples des composés organiques, tandis que la seconde appartient à la catégorie des composés les plus compliqués, les protéides, avec ce surcroît que le groupement prosthétique conjugué à la protéine est une hémine, c'est-à-dire un complexe métallique d'une matière colorante déjà elle-même assez peu simple, d'une porphyrine. Il n'est pas jusqu'aux poids moléculaires qui n'accentuent encore l'écart entre les deux matières ; on les chiffre par quelques centaines d'unités seulement chez les rubènes (532 pour le tétraphénylrubène) et par dizaine de milliers (de l'ordre de 70.000) chez les hémoglobines.

Il est vraiment curieux de rencontrer chez des substances aussi dissemblables une même propriété et surtout une propriété aussi exceptionnelle que l'absorption réversible de l'oxygène.

Cette coexistence inattendue entraîne toute une série de conséquences.

Tant que l'on ne rencontrait la propriété respiratoire nulle part ailleurs que chez les pigments complexes, il était légitime de la rattacher aux caractères spéciaux de ces pigments, par exemple, à leur complexité de matières colloïdales où à la présence d'un métal, le fer chez les hémoglobines.

Ces interprétations, sans être positivement ruinées, sont devenues plus discutables depuis la découverte des rubènes. Comment continuer à croire avec certains auteurs que l'oxygène se trouve simplement adsorbé par les micelles colloïdales du pigment, puisque, d'après l'exemple des rubènes, une combinaison chimique bien définie se montre parfaitement apte à subir la dissociation ?

Comment, encore, faire de la fonction respiratoire l'apanage exclusif de l'atome de fer, puisqu'elle s'est avérée comme propriété organique aussi bien que minérale ?

Contrairement donc à certaines opinions anciennes, la fonction essentielle de l'hémoglobine peut fort bien être localisée exactement en un point de la molécule, et, d'autre part, n'être pas nécessairement concentrée sur l'atome de fer. Rien ne s'oppose même à ce qu'elle appartienne aux parties protéiniques incolores des pigments plutôt qu'à leurs groupements prosthétiques colorés. Ne sait-on pas d'ailleurs que ces derniers, grâce à Willstätter, Küster et surtout H. Fisher, ont livré les secrets de leur chimie et que l'on n'y a pas trouvé l'oxydabilité réversible ?

En dehors des constitutions, d'autres différences sont à noter. Ainsi, l'addition d'oxygène est photochimique chez les rubènes et ne l'est pas chez les hémoglobines. Celles-ci sont probablement accompagnées d'un catalyseur ou contiennent un groupement acti-

veur de l'autoxydation ; peut-être même est-ce là le rôle véritable de l'atome de fer. Les rubènes doivent, eux aussi, pouvoir s'autoxyder spontanément (36) mais le catalyseur nécessaire n'a pas été trouvé.

Les deux catégories de substances se distinguent encore par leur affinité pour certains gaz incomplets, CO, NO, etc., qui sont absorbés par les hémoglobines et non par les rubènes; la combinaison exige sans doute des conditions spéciales que l'on se préoccupe actuellement de rechercher.

Ces différences sont-elles si profondes que l'on ne puisse espérer de les voir disparaître ? On ne sait ! En tout cas, nous nous évertuons, au laboratoire, à essayer d'en supprimer une après l'autre. On y a déjà réussi pour l'une d'entre elles, et non la moindre, qui est la différence des milieux où s'exerce l'oxydabilité réversible. Alors que l'hémoglobine fonctionne dans l'eau, les premiers rubènes découverts, corps insolubles dans l'eau, n'avaient pas la faculté de manifester leurs relations spéciales avec l'oxygène ailleurs qu'en solvants organiques : cette propriété subsisterait-elle dans les milieux aqueux ? La réponse, positive, est arrivée après l'obtention d'un acide, où deux carboxyles conféraient à la molécule du tétraphénylrubène, sous la forme de sels alcalins, une solubilité dans l'eau suffisante pour la démonstration projetée (44) : l'oxydabilité spéciale des rubènes est susceptible de s'exercer dans l'eau, tout comme celle des hémoglobines.

Ce bref parallèle suffit à faire ressortir tout l'intérêt biologique de la question des rubènes. Ces composés sont à considérer jusqu'à un certain point, comme des pigments respiratoires simplifiés, des hémoglobines en réduction. Les études sur « modèles réduits », qui, dans un tout autre domaine, celui du génie civil, ont rendu tant de services à la construction des ouvrages d'art, doivent, ici encore, manifester leur fécondité : à n'en pas douter, elles serviront à faire connaître, plus facilement que sur la molécule compliquée d'un protéide, l'oxydabilité réversible, base de la fonction respiratoire.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul Marshall DEAN, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1440

(2) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul Marshall DEAN, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1584.

(3) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et C. L. BUTLER, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 101.

(4) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Gérard BERCHET, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1085.

(5) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Louis GIRARD, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1027.

(6) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Louis GIRARD, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1166.

(7) Marius BADOCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. **43**, p. 337.

(8) Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE, *Z. f. Phys. Chem.*, 1927 (*Cohen-Festband*), t. **130**; p. 472.

(9) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Antoine WILLEMART, *C. R.*, 1927, t. **187**, p. 266.

(10) Antoine WILLEMART, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 385.

(11) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 406.

(12) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul Marshall DEAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. **43**, p. 1367.

(13) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et François BAYLOCQ, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. **43**, p. 1371.

(14) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1381.

(15) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 678.

(16) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1528.

(17) Antoine WILLEMART, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1172.

(18) Antoine WILLEMART, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 988,

(19) Antoine WILLEMART, *Ann. de Chim.*, 1929, t. **12**, p. 345.

(20) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Joseph ROBIN, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1582.

(21) Joseph ROBIN, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 252.

(22) Joseph ROBIN, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 337.

(23) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul GAGNON, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 217.

(24) Charles MOUREU (†) et Charles DUFRAISSE, *An. Socied. Espan. de Fis. y Quim*, 1929, p. 516.

(25) Charles MOUREU (†), Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 148.

(26) Charles MOUREU (†), Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. **47**, p. 216.

(27) Charles MOUREU (†), Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. **47**, p. 221.

(28) Charles MOUREU (†), Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE, *J. Chim. Phys.*, 1930, t. **27**, p. 89.

(29) Charles MOUREU (†), Charles DUFRAISSE et Nicolas DRISCH, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 548.

(30) Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 1229.

(31) CHARLES DUFRAISSE et Marius BADOCHE, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 104.

(32) Charles DUFRAISSE et Nicolas DRISCH, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 619.

(33) Joseph ROBIN, *C. R.*, **1930**, t. **191**, p. 790.

(34) Joseph ROBIN, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 1013.

(35) J. ROBIN, *Ann. de Chim.*, 1931, t. **16**, p. 421.

(36) Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 1321.

(37) Charles DUFRAISSE et Raymond BURET, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1389.

(38) Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 63.

(39) Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 242.

(40) Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 529.

(41) Léon ENDERLIN, *C. R.* 1931, t. **193**, p. 1432.

(42) Charles DUFRAISSE, Bunkichi MASUMOTO et Raymond BURET, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 74.

(43) Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *Bull. Soc. chim.* 1932, t. **51**, p. 132.

(44) Charles DUFRAISSE et Nicolas DRISCH, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 99.

(45) Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 183.

(46) Nicolas DRISCH, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1170.

(47) Marius BADOCHE, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 891.
(48) Marius BADOCHE, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1086.
(49) Raymond BURET, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1353.
(50) Maurice LOURY, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1747.
(51) Charles DUFRAISSE et Maurice LOURY, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1664.
(52) Charles DUFRAISSE et Maurice LOURY, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1832.
(53) Charles DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 1486.
(54) Marius BADOCHE, *Thèse Paris*, 1933.
(55) Charles DUFRAISSE et Raymond BURET, *C. R.*, 1932, t. **195**, p. 962.
(56) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Colin MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. **33**, p. 934.
(57) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Harold BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. **35**, p. 1412.
(58) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Augustus Sherrill HOUGHTON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. **41**, p. 53.
(59) Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Augustus Sherrill HOUGHTON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. **41**, p. 56.
(60) Charles DUFRAISSE et Léon ENDERLIN, Congrès des Sociétés Savantes, Toulouse, 1933.
(61) Kurt H. MEYER et Kurt SCHUSTER, *Ber.*, 1922, t. **55**, p. 819.
(62) Heinrich WIELAND et Hellmut KLOSS, *An.*, 1929, t. **470**, p. 201.
(63) H. E. MUNRO et C. S. MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. **54**, p. 4445. Voir aussi L. F. HALLEY et C. S. MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. **54**, p. 4450.
(64) Philippe LANDRIEU et Harold BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. **35**, p. 1424.
(65) Henri MOUREU, *Ann. de Chim.* (X), 1930, t. **14**, p. 395.
(66) M. JAVILLIER et Mlle L. EMERIQUE, *C R.*, 1930, t. **191**, p. 882; voir aussi *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1930, t. **12**, p. 1362.
(67) SIMONNET et TANRET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1930, t. **12**, p. 1321.
(68) Paul GAGNON, *Ann. de Chim.*, (X), 1929, t. **12**, p. 296.
(69) Hans GAFFRON, *Ber.*, 1927, t. 60, p. 2229.
(70) W. TRAUBE et F. KUHBIER, *Ber.*, 1929, t. **62**, p. 809.
(71) Ad. GRÜN, *Ber.*, 1920, t. **53**, p. 987.
(72) P. A. A. van der BEEK, *Rec. Trav. Ch. P.-B.*, 1928, t. **47**, p. 286.
(73) W. A. LA LANDE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. **53**, p. 1858.
(74) SCHMIDLIN et HODGSON, *Ber.*, 1910, t. **43**, p. 1152.
(75) WIELAND, *Ber.*, 1911, t. **44**, p. 2550.
(76) Rudolf PUMMERER et Fritz FRANKFURTER, *Ber.*, 1914, t. **47**, p. 1472.
(77) Alfred RIECHE, Alkylperoxyde und Ozonide, Steidkopff, édit., Leipzig.
(78) Henri GILMAN et Chester E. ADAMS, *J. Am. Chem Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2816.
(79) James B. CONANT et Louis F. FIESER, *J. Biol. Chem.*, 1925, t. **62**, p. 595.
(80) James B. CONANT et Norman D. SCOTT, *J. Biol. Chem.*, 1926, t. **69**, p. 575.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 JUIN 1933.

Présidence de M. L. PALFRAY, *Vice-Président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis au voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. RIVIÈRE et P. CHABRE, présentés à la dernière séance.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. René TIOLLAIS, Pharmacien supérieur, licencié ès sciences, 11, rue Saint-Malo, Rennes (Ille-et-Vilaine); M. Daniel DARRASSE, pharmacien, 24, rue du Général-Appert, Paris (16e), présentés par MM. LEBBAU et COURTOIS.

M. YEU KOUEI, Docteur en Pharmacie, 11, avenue Florentini, Colombes (Seine), présenté par MM. BREVANS et DELABY.

M. le Docteur Charles SEBENQ, 13 *bis*, rue d'Aumale, Paris (9e), présenté par Mme COCSET et M. DELABY.

M. DITZ, Docteur ès sciences, Ingénieur I. C. S., Laboratoire de pharmacologie de la Faculté de Médecine, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris (6e), présenté par M. TIFFENEAU et Mlle Jeanne LÉVY.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

G. URBAIN. *La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique*, 2 vol., Hermann, éditeur, Paris, 1933.

P. URBAIN. *Les sciences géologiques et la notion d'état colloïdal*, 1 vol., Hermann, éditeur, Paris, 1933.

G. CHAMPETIER. *La structure de la cellulose dans ses rapports avec la constitution des sucres*, 1 vol., Hermann, éditeur, Paris, 1933.

M. PRETTRE. *L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux*. 1re partie : Hydrogène et Oxyde de carbone, 1 vol., Hermann, éditeur, Paris, 1933.

M. PATRY. *Combustion et détonation des substances explosives*, 1 vol. in-8°, 180 p., Hermann, éditeur, Paris, 1933.

Viaggi di studio ed esplorazioni. Reale accademia d'Italia, Rome, 1933.

H. TROLLE. *Contribution à l'analyse des substances toxiques et des stupéfiants*, Le Caire, 1932.

Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge par Mark, Thirring, Hahn, Nöbeling, Menger; F. Deuticke, éditeur, Leipzig et Vienne, 1933.

La Société a reçu les plis cachetés suivants :

N° 613, déposé le 17 juin 1933 par M. Jean SAVARD.

N°s 614, 615 et 616, déposés le 23 juin 1933 par M. Marcel SOMMELET.

N° 617, déposé le 23 juin 1933, par M. E. DITZ.

M. le PRÉSIDENT signale que la Société française des électriciens a pris l'initiative de célébrer en 1934 le centenaire de Gaston PLANTÉ, le créateur de l'industrie de l'accumulateur.

Sur la synthèse du chlorure d'anisyle et de ses homologues.

M. R. QUELET communique ce qui suit :

M. R. QUELET a montré précédemment (Séance du 28 avril 1933) que le para-bromoanisol traité à la température ordinaire et en présence de chlorure de zinc par les éthers R–O–CH^2Cl ou par l'oxyde de méthyle dichloré fournissait le méthoxy-2-bromo-5.α-chlorotoluène avec un rendement de 45 0/0.

Appliquant cette réaction à un certain nombre d'éthers phénoliques, M. Quelet a obtenu les résultats suivants.

Les éthers méthyliques des ortho et méta crésols se comportent comme l'anisol : il y a condensation rapide avec dégagement d'acide chlorhydrique et on obtient le diméthoxy-4.4'-diméthyl-3.3'-diphénylméthane (aiguilles F. 24°, Eb_7 : 193-194°) et le diméthoxy-4.4'-diméthyl-2.2'-diphénylméthane (tablettes F. 66°, Eb_{10} : 212°).

Le para-méthoxytoluène réagit plus lentement et, dans les conditions ordinaires, fournit le méthoxy-2-méthyl-5.α-chlorotoluène (liquide bouillant à 114° sous 10 mm.) et le diméthoxy-2.2'-diméthyl-5.5'-dlphénylméthane (aiguilles F. 55°, Eb_{10} : 195°).

Le vératrol est transformé en tétraméthoxy-4.4'.3.3'-diphénylméthane et l'éther diméthylique de l'hydroquinone en tétraméthoxy-2.2'.5.5'-diphénylméthane.

Donc, d'une façon générale, la condensation avec les éthers de l'alcool chlorométhylique, effectuée à la température ordinaire, ne permet pas d'obtenir les dérivés chlorométhylés des éthers oxydes phénoliques. Seuls les para-alcoyl-méthoxybenzènes paraissent susceptibles de se prêter à cette synthèse.

En opérant à plus basse température, la réaction est plus ou moins ralentie, mais, lorsqu'elle se produit, elle fournit les mêmes produits que dans le premier cas.

M. Quelet a pu réaliser la synthèse du chlorure d'anisyle et de ses homologues en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange d'éther oxyde phénolique, de formol et de chlorure de zinc maintenu à une température assez basse et convenablement agité. L'alcool chlorométhylique qui, vraisemblablement, prend naissance dans une première phase, se condense immédiatement avec l'oxyde phénolique d'après la réaction :

$$CH^2<^{OH}_{Cl} + C^6H^5.O.CH^3 \longrightarrow H^2O + ClCH^2.C^6H^4.O.CH^3$$

et en evitant un contact trop prolongé, on limite aisément la transformation en dérivé du diphénylméthane.

Les produits suivants ont été obtenus :

Chlorure d'anisyle (rendement 30 0/0) à partir de l'anisol;

Méthoxy-4-méthyl-3.α-chlorotoluène (liquide, Eb. : 119°/12 mm.), méthoxy-4-méthyl-2.α-chlorotoluène (liquide peu stable, Eb. : 123°/13 mm.), méthoxy-2-méthyl-5.α-chlorotoluène obtenus respectivement à partir des éthers méthyliques des ortho, méta et para-crésols avec des rendements de 30, 25 et 75 0/0.

Cette méthode de synthèse est intéressante car les chlorures $R\text{-}C^6H^3<{CH^2Cl \atop O\text{-}R'}$ qui constitueront des matières premières importantes étaient jusqu'alors inconnus ou très difficiles à préparer.

Structure des polyalcools d'après l'étude de la dispersion et de l'absorption dans le domaine hertzien.

M. Pierre GIRARD, au nom de M. ABADIE et en son nom, expose le principe d'une méthode nouvelle basée sur l'étude de la dispersion et de l'absorption dans le domaine hertzien conduisant à un ensemble de conclusions relatives à la forme géométrique des molécules, à leur structure, ainsi qu'à leur degré et à leur modalité d'association dans le milieu.

La méthode expérimentale utilisée est la deuxième méthode de Drude dont M. Girard expose le principe.

Les polyalcools étudiés furent : le glycol éthylénique, la glycérine, l'érythrite, la xylite et la sorbite.

Ils furent comparés à une série de monoalcools primaires et secondaires et à quelques sucres (glucose, lévulose et xylose).

Les conclusions relatives à la forme géométrique, à la structure et à l'association se déduisent de la comparaison des données expérimentales avec la théorie de Debye qui suppose des molécules sphériques.

Tout d'abord, chez les monoalcools, les courbes de dispersion et d'absorption montrent l'absence d'association à la température ordinaire et la concordance des valeurs trouvées pour les rayons moléculaires avec celles de la théorie cinétique permet de conclure à la forme sphérique de ces molécules. Chez les polyalcools, au contraire, l'association apparaît au-dessous de 50°. On lit admirablement sur les courbes de dispersion et d'absorption les modalités et les degrés d'association.

La comparaison du temps de relaxation des différents polyalcools conduit à cette loi simple que le temps de relaxation décroît proportionnellement au nombre de fonctions alcools dans la molécule. La discussion de cette loi aboutit à cette conclusion que ces molécules ne peuvent être que des cylindres ou des ellipsoïdes d'autant plus allongés que croît le nombre de fonctions alcool dans la molécule.

Une deuxième loi est donnée par la comparaison des constantes diélectriques statiques à la même température. Elle peut s'énoncer

ainsi : si on appelle m_1 le moment élémentaire correspondant à un groupement alcool primaire ou secondaire, le moment de la molécule du polyalcool est $m_1\sqrt{n}$, n désignant le nombre de fonctions alcool dans la molécule. La discussion de cette loi conduit à cette conclusion que, dans la molécule, les moments m_1 ne peuvent être parallèles; et si l'on suppose une analogie de structure entre les différents polyalcools, on conclut à une loi d'angle de 90°.

Il est tout à fait remarquable que les courbes de dispersion des sucres n'ont aucun rapport avec celles des polyalcools. La valeur élevée de la constante statique quand le sucre est solidifié et la très faible répercussion de la viscosité sur la courbe de dispersion conduit à cette conclusion non douteuse que dans la molécule de sucre, c'est chaque groupement fonctionnel qui oscille librement dans le champ alternatif et non pas la molécule de sucre : chacun de ces groupements tournant librement dans la molécule.

Sur une méthode de préparation de composés chlorométhylés dérivés des phénols.

M. Sommelet rappelle qu'il a déjà indiqué (*C. R.*, t. **157**, p. 1443; 1913) que les homologues du chlorure de benzyle peuvent être obtenus à partir des hydrocarbures benzéniques quand on les soumet à l'action de l'oxyde de méthyle monochloré, en présence de Cl^4Sn comme agent de condensation, ce que résume l'équation :

$$Ar.H + ClCH^2.O.CH^3 = CH^3OH + Ar.CH^2Cl$$

Il avait, auparavant, montré (*C. R.*, t. **157**, p. 852) que l'hexaméthylène-tétramine, en solution dans l'alcool dilué, transforme, à chaud, ces chlorures de façon que le groupement CH^2Cl se trouve finalement remplacé par une fonction aldéhyde. L'ensemble de ces deux réactions constitue une manière d'arriver d'un carbure benzénique à l'aldéhyde correspondant, homologue de l'aldéhyde benzoïque.

Dès l'origine de ces recherches, M. Sommelet s'était préoccupé d'étendre l'application de cette méthode à divers dérivés de substitution des carbures et, en particulier, aux phénols. L'étude devait, dans ce dernier cas, trouver son intérêt dans l'occasion éventuelle de fixer la possibilité d'existence et la stabilité des dérivés chlorométhylés des phénols à fonction simple.

On sait, en effet, que de tels chlorométhylés sont isolables et stables quand ils dérivent de phénols substitués par un atome ou groupement tels que Cl, NO^2, CO^2H, etc., dont la description a été donnée par les Farbenfabriken Fr. Bayer et C° (1). Le mode de production de tels composés consistait à faire réagir sur le phénol à transformer l'aldéhyde formique (ou l'un de ses générateurs) et l'acide chlorhydrique en s'aidant ou non d'un déshydratant qui pouvait être Cl^2Zn.

Quand on s'adresse, au contraire, comme l'a montré Kleeberg (2),

(1) Voir en particulier, Brevets allemands 113723 et 132475.
(2) Kleeberg, *Lieb. Ann.*, t. **283**, p. 286.

au phénol ordinaire, on n'obtient que des produits résineux en le soumettant à l'action des réactifs indiqués ci-dessus.

On ne pouvait donc envisager la préparation des dérivés chlorométhylés des phénols non substitués comme possible, que par voie indirecte, après bloquage de la fonction phénolique par formation d'éther-oxyde ou d'éther-sel. Après une étude préliminaire, M. Sommelet en vint à choisir comme matière première les carbonates mixtes préparables à partir des phénols et du chloroformiate d'éthyle. Le carbonate double d'éthyle et de phényle fut, ainsi, soumis à la chlorométhylation par $ClCH^2OCH^3 + Cl^4Sn$, mais, ce réactif condensant s'étant montré, dans les conditions de température utilisées, assez paresseux, il fut remplacé par Cl^5Sb. Ce catalyseur donna immédiatement des résultats favorables. Ajouté, en effet, à la dose de 0,5 mol. au mélange équimoléculaire du carbonate mixte et de $ClCH^2OCH^3$, dissous dans CCl^4 et refroidi à — 10°, il donne lieu à une réaction régulière pourvu que la temrature reste assez basse et l'on peut, après un temps relativement court, isoler comme produit principal et avec un rendement voisin de 50 0/0 du rendement théorique le *dérivé chlorométhylé du carbonate d'éthyle et de phényle.*

$$CO\begin{matrix}\diagup O.C^6H^4.CH^2Cl \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}$$

F. 25-26°, Eb_{15} = 163-166°, Eb_{27} = 180-182°

Ce composé donne d'emblée, quand on le traite par la solution hydroalcoolique chaude de $C^6H^{12}N^4$, de l'*aldéhyde p-oxybenzoïque* F. 117°, identifié par transformation en *aldéhyde anisique* Eb. : 243-245° (non corr.) (*semicarbazone* F. 210-211° (bloc), un produit type donnant F. 212°).

L'introduction du groupe $-CH^2Cl$ a donc lieu, dans ce cas, en position para par rapport au reste $O.COOC^2H^5$.

La réaction a été étendue et a fourni, de même, les *dérivés chlorométhylés.*

de l'éthylcarbonate d'*o*-crésyle	F. 35°	Eb_{16} = 162°
— de *m*-crésyle	F. 29°	Eb_{13} = 165-167°
— de *p*- —	liq.	Eb_2 = 125-126°
— du *m*-xylénol-1.3.4	F. 23°	Eb_3 = 150-160°
— — 1.3.5	liq.	Eb_5 = 155-160°
— du xylénol-1.4.5	F. 27°	Eb_5 = 170-175°
— du thymol	liq.	Eb_3 = 155-156°

L'étude de cette réaction est poursuivie ainsi que celle des produits de la transformation des chlorométhylés qu'elle peut fournir.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 9 JUIN 1933.

Présidence de M. CHAUDRON, *vice-président.*

M. PARISELLE, en une conférence très appréciée par les auditeurs, fait un exposé particulièrement clair de l'importante question de l'effet Raman: il décrit et présente l'appareillage nécessaire aux recherches sur ce phénomène. Il insiste enfin sur les applications à l'étude de la structure de nombreux composés organiques et de composés minéraux en solution aqueuse.

Sur l'action chimique de l'étincelle électrique sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

MM. H. LEFEBVRE et VAN OVERBEEK précisent et complètent les résultats communiqués dans une précédente séance et montrent comment varient la vitesse des réactions et les quantités de gaz carbonique et d'acétylène formés par le passage de l'étincelle condensée quand on modifie la capacité du condensateur ou les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ils ont remarqué que, sous l'action des décharges, les électrodes de platine fixent une quantité notable d'hydrogène qui se dégage ultérieurement sous l'action des décharges si l'on introduit dans le tube laboratoire un gaz n'en contenant pas; si ce dernier est de l'oxyde de carbone pur, l'hydrogène s'y combine au fur et à mesure qu'il se dégage. Les électrodes ne se purgent que très lentement. Ces expériences sont à rapprocher de celles de Pictet sur la synthèse de l'ammoniac dans l'étincelle électrique jaillissant entre des électrodes de différentes natures.

Sur la pyrolyse des charbons dans le vide cathodique.

MM. H. LEFEBVRE et TCHAO YIN LAI décrivent un appareil qui permet de réaliser la pyrolyse du charbon sous une pression de l'ordre du dixième de mm. de mercure, de soustraire les vapeurs à l'action de la chaleur dès qu'elles se sont formées, et de recueillir facilement les goudrons et les gaz. Il est utilisé pour des recherches sur la constitution de la houille; les premières ont porté sur un charbon de Bruay à 40 0/0 environ de matières volatiles, qui fut chauffé progressivement jusqu'à 600° et maintenu pendant 24 heures à chaque température multiple entier de 50°. La décomposition commence vers 320° en donnant des corps entièrement condensables dans l'air liquide. Les corps ayant à — 185° une tension de vapeur appréciable (CO, CH^4, C^2H^4 et H^2) n'apparaissent qu'à 360°, et restent en faible quantité jusqu'à 400°. A 360°, ils sont constitués par du méthane souillé d'un peu d'oxyde de carbone et d'éthylène; à partir de 400°, ils contiennent de l'hydrogène. Leur teneur en méthane décroît et leur teneur en hydrogène croît quand la température augmente. Les teneurs en C^2H^4 et CO varient peu.

Des expériences ont été faites avec le même charbon en maintenant la pression constamment égale à 45 mm. de mercure par introduction d'une quantité convenable d'azote dans l'appareil. La quantité de CO, de CH^4, de C^2H^4 et de H^2 dégagés dans ces conditions est, toutes autres choses égales d'ailleurs, très sensiblement la même que dans le premier cas. Les recherches en cours permettront de voir s'il en est de même des autres produits de pyrolyse.

Appareil pour l'épuisement continu d'une solution aqueuse par l'éther.

M. l'abbé Leman présente un appareil basé sur le principe du *Soxhlet* pour extraction de solides.

On a le grand avantage sur les décanteurs d'éviter l' « émulsion » si fréquente lors de l'agitation des solutions aqueuses par l'éther.

L'avantage sur les « perforateurs » par écoulement continn du solvant, est de siphonner le trop-plein d'éther, d'où un épuisement plus rapide.

Dernier avantage : on peut opérer sur de grandes quantités de liquides.

Sur un procédé cémento-galvanique donnant des dépôts adhérents de nickel sur aluminium et duralumin.

MM. E. Decarrière et A. Hache exposent ce qui suit :

Le nickelage galvanique du duralumin, avec ou sans dépôt métallique intermédiaire, laissant beaucoup à désirer au point de vue de l'adhérence du recouvrement et de son efficacité protectrice contre la corrosion, il a été entrepris une étude comparative des qualités du dépôt galvanique de nickel, d'abord sur aluminium puis sur duralumin (trempé et vieilli), la surface du métal à recouvrir étant au préalable convenablement modifiée.

Dans un cas comme dans l'autre, des résultats très satisfaisants aux deux points de vue envisagés ont été obtenus en utilisant de la façon suivante le phénomène de la diffusion dans les solides : le métal, décapé comme d'habitude, est recouvert par déplacement, au contact d'une solution saline d'une très mince couche, d'un métal auxiliaire pouvant diffuser dans le premier à une température relativement basse ; après un début de diffusion, on dépose électrochimiquement la couche de nickel et on en produit finalement l'adhérence, par interpénétration des métaux, à l'aide d'un traitement thermique approprié.

Ce procédé cémento-galvanostégique réussit particulièrement bien, avec un chauffage final de 24 heures à 150°C., quand on emploie comme substance auxiliaire diffusible, soit l'antimoine (plus électronégatif que le nickel), soit le zinc (plus électropositif au contraire).

Mais il importe de signaler que l'emploi de l'antimoine permet de ne laisser subsister que la diffusion finale, fait important dans le cas du duralumin dont les qualités mécaniques se modifient déjà, bien que lentement, à 150° C ; il procure d'autre part une résistance beaucoup plus grande à la corrosion.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 26 MAI 1933.
Présidence de M. A. MOREL, *Président.*

Nouveau perfectionnement en vue de l'extension de la méthode de Baubigny et Chavanne au microdosage du chlore et du brome dans les substances organiques (chloroforme et tétrachlorure de carbone exceptés).

MM. A. MOREL et J. DORCHE, continuant les essais commencés par le premier avec d'autres collaborateurs et dont les résultats ont été communiqués à plusieurs reprises (1), exposent que la précision de la technique, basée sur l'application du principe et l'emploi de l'appareil à microdosage du carbone de Nicloux, qu'ils ont précédemment décrite est encore augmentée, si l'on substitue pour la détermination du chlorure ou du bromure d'argent à la méthode de Charpentier-Volhard la cyanoargentimétrie de Denigès, qu'elle utilisait déjà pour le microdosage de l'iode.

La liqueur arsénieuse alcaline (formule Palfray et Sontag), contenue dans la boule d'absorption, est transvasée quantitativement dans un tube à centrifuger de 25 cm³, additionnée de 2 cm³ de solution sensiblement $n/10$ de nitrate d'argent et de 3 cm³ d'acide nitrique pur, et complétée à 20 cm³ environ avec de l'eau distillée. Le tube est porté au B.-M. bouillant pendant 10 minutes, puis centrifugé après refroidissement sous un courant d'eau et addition de quelques gouttes d'éther. Le précipité est lavé à 2 reprises avec de l'eau renfermant 1 0/0 d'acide nitrique, puis dissous dans 2 cm³ d'ammoniaque et 5 cm³ de solution $n/25$ de cyanure alcalinisée, dont le titre exact est déterminé au moment même. On ajoute du nitrate d'argent $n/100$ jusqu'à opalescence en présence d'iodure de potassium.

Exemples de résultats obtenus :

Cl 0/0 : chlorure d'éthyle, 55,16 pour 55,03 ; acide monochlorosuccinique, 23,26 pour 23,27 ; chloronitrobenzène, 22,59 pour 22,51 ; chlorodinitrobenzène, 17,49 pour 17,50 ; trichlorophénol, 54,27 pour 53,92 ; chloraniline, 28,01 pour 27,84 ; chloranile, 57,85 pour 57,72 ; camphre monochloré, 19,60 pour 19,03.

Br 0/0 : bromoforme, 94,27 pour 94,85 ; acide monobromosuccinique 41,08 pour 40,60 ; acide dibromosuccinique, 57,67 pour 57,96 ; tribromophénol, 72,27 pour 72,51 ; tribromaniline, 72,71, pour 72,72.

Les auteurs signalent en outre que ce n'est qu'exceptionnellement qu'ils ont pu obtenir, même en faisant passer les produits de décomposition gazeux à travers un tube capillaire intermédiaire chauffé au rouge, des résultats en Cl 0/0, dépassant 86 pour 89,12 dans le

(1) A. MOREL, A. LEULIER et P. DENOYEL, ce *Bull.*, 1929, t. 45, p. 435. — A. MOREL et P. DENOYEL, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 239. — A. MOREL et J. DORCHE *Bull.*, 1931, t. 49, p. 1284 et 1932, t. 51, p. 346.

cas du chloroforme, et 87 pour 92,21 dans le cas du tétrachlorure de carbone, bien qu'ils aient essayé de nombreuses modifications des conditions de minéralisation et d'absorption. La méthode indiquée ne permet donc pas un dosage rigoureux du chlore dans ces deux substances.

Oxydation des diphénols en présence des sulfites alcalins et des alcalis dans le développement de l'image latente photographique.

MM. SEYEWETZ et SZYMSON ont reconnu que le peroxyde de plomb humide et le bioxyde de manganèse précipité se comportent vis-à-vis de l'hydroquinone en solution alcaline additionnée de sulfite alcalin comme l'oxygène de l'air et le bichlorure de mercure étudiés par Storck, Kaufmann et Pinow, et transforment l'hydroquinone en dérivé disulfonique. Les auteurs ont étudié, d'autre part, la nature des produits d'oxydation formés en remplaçant les oxydants précédents par le bromure d'argent humide ainsi que par le gélatino bromure d'argent des plagues photographiques. Ils ont opéré en présence d'un sulfite alcalin et de divers alcalis caustiques ou carbonatés, d'ammoniaque, et également d'acétone ou de formol (succédanés d'alcalis caustiques naissants).

Les auteurs ont reconnu que dans toutes ces oxydations en présence de sulfite alcalin dont la base était la même que celle de l'alcali employé, on obtient comme produit principal l'hydroquinone disulfonique à l'état de sel correspondant à l'alcali employé. Dans le cas du *formol* et de l'*acétone*, la réaction ne va pas au delà du monosulfonate, alors qu'avec tous les autres on obtient l'hydroquinone disulfonique. On peut suivre la marche de l'oxydation par le dosage de l'alcali libéré dans la réaction qui peut être représentée par l'équation totale suivante :

(La benzoquinone étant le 1er terme intermédiaire de l'oxydation).

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2SO^3K^2 + O^2 \rightarrow C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\(SO^3K)^2\end{cases} + 2HOK$$

Les auteurs ont déterminé le pouvoir réducteur comparatif pour le bromure d'argent des divers dérivés sulfoniques de l'hydroquinone et ont reconnu que le dérivé disulfonique n'a pas d'action réductrice appréciable sur le bromure d'argent.

Les auteurs ont répété sur la *pyrocatéchine* la même série d'essais d'oxydation que sur l'hydroquinone et ont obtenu de la pyrocatéchine disulfonique dont ils ont expliqué la formation à partir de l'orthoquinone comme pour l'hydroquinone sulfonique à partir de la paraquinone.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 JUIN 1933.
Présidence de M. A. MOREL, *Président.*

Application des procédés spectrographiques à l'analyse des éléments des organes animaux et végétaux.

MM. Cl. GAUTIER et R. RICARD ont entrepris une étude statistique de la constitution élémentaire globale des organes de l'Homme et de différents animaux et végétaux usuels, tant à l'état normal qu'à l'état pathologique, à l'aide des procédés de l'analyse spectrale qualitative et quantitative.

A titre d'exemple ils communiquent, les résultats obtenus, à l'aide du spectre d'arc, avec le foie de la Grenouille verte (*Rana esculenta L.*). Ils ont pu y caractériser : 1° Fe, P, Mg, en quantités relativement importantes, 2° Ca, Na ; 3° des traces de Cu et Al ; 4° Mn paraît probable.

Sur les sels doubles de caféine.

MM. CHAMBON et BOUVIER communiquent les recherches qu'ils ont entreprises pour déterminer la nature de la réaction de dissolution de la caféine dans les solution de benzoate de sodium, attribuée par Tanret à la formation d'un « sel double » et que les recherches ultérieures de Pellini, Bargellini, Olivieri ne semblent pas avoir nettement élucidées.

1° La mise en évidence des combinaisons cristallisées pouvant se réaliser dans le système caféine-benzoate de sodium-eau a été poursuivie à l'aide de la méthode « des restes » de Schreinemackers, application graphique de la règle des phases.

Pour l'isotherme 37°, il ne peut exister en phase solide ni combinaison moléculaire ou sel double, ni cristaux mixtes, mais seulement des mélanges en toutes proportions des constituants.

2° En solution, l'application de la méthode « des accroissements de solubilité » a montré l'accroissement considérable de la solubilité de la caféine en fonction des concentrations croissantes de benzoate et inversement une légère augmentation de la solubilité du benzoate en fonction des concentrations croissantes de caféine.

La détermination du rapport $\Delta s/C$ de l'accroissement de solubilité Δs de la caféine en fonction des concentrations croissantes C de benzoate, exprimées en mol-g. dissoutes dans 1000 g. d'eau ou de solution ou dans le nombre total de molécules présentes, montre que pour l'isotherme 37° ce rapport varie régulièrement entre 0,80 et 0,50.

On peut en déduire l'existence en solution, à cette température, d'un équilibre entre deux complexes, l'un formé par [1 Caféine + 1 Benz.] dominant dans les solutions diluées, l'autre [1 Caféine + 2 Benzoate] dans les solutions concentrées, mais non susceptibles de cristalliser.

Recherches sur l'obtention d'un halogénure de propargyle.

Deux récentes publications de Ch. Dorier obligent MM. V. GRIGNARD et C. BAYLE à faire connaître dès à présent les résultats de recherches voisines de celles de cet auteur mais visant à un autre but : l'obtention d'un halogénure de propargyle dans des conditions suffisamment pratiques pour en faire un réactif de laboratoire capable de simplifier et d'améliorer les synthèses des composés acétyléniques.

Ces recherches ont été effectuées dans deux voies différentes : 1° Obtention d'un éther-oxyde propargylique facile à couper ; 2° Préparation d'un sel d'ammonium quaternaire propargylique aisément dédoublable.

I. — Le phénoxypropyne de Bert ne se préparant qu'avec de très faibles rendements, les auteurs ont étudié l'éther-oxyde de benzyle et de propargyle. On prépare l'éther-oxyde mixte de *benzyle et de chlorallyle* suivant la technique de Bert, par action du β-dichloropropène sur le benzylate de sodium (R[t] 65 0/0) (Eb_{13} : 124°). Dorier vient de le préparer par la même méthode. — Cet éther-oxyde, traité par la potasse alcoolique, à 120°, donne l'éther-oxyde *benzyle-propargylique* (R[t] 35 0/0). Avec l'amidure de sodium, la réaction est plus facile (110°) et le rendement atteint 60 0/0. Dans les deux cas, on récupère la presque totalité de l'éther-oxyde chlorallylique qui n'a pas réagi (Eb_{14} : 108°).

La coupure de cet éther-oxyde en milieu acétique par ClH, BrH ou IH (sol. bouillant à point fixe) ne donne pas de bons résultats : ou bien il n'y a pas de réaction, ou bien il y a addition sur la triple liaison.

Nous avons alors essayé la méthode utilisée par Quelet au moyen du chlorure d'acétyle, avec une trace de Cl^2Zn. Les résultats, à 60°, avec 50 0/0 de $CH^3.CO\text{-}Cl$ en excès, ont été à peu près les suivants : 20 0/0 de transformation en $ClCH^2\text{-}C\equiv CH$ et $C^6H^5.CH^2.O.CO.CH^3$; 40 0/0 de la transformation inverse et 40 0/0 d'éther-oxyde récupéré.

II. — L'obtention de bromallylamines a déja été réalisée par Reboul et par Lespieau. Tout récemment, Dorier a utilisé, d'une manière analogue, le β-dichloropropène. C'est également ce dernier corps qui nous a servi de point de départ. On l'introduit, goutte à goutte, dans la solution éthéro-benzénique de l'aminomagnésien.

La méthyl-aniline a donné la *méthyl-chlorallyl-aniline* avec un rendement de 60 0/0 (Eb_{19} : 145°). L'aniline a donné un mélange de *mono-chlorallyl-aniline* (Eb_{14} : 137°) (cette amine vient d'être préparée par Dorier par action du dichloropropène sur l'aniline à 80°) et de *di-(chlorallyl)-aniline* (Eb_9 : 175°). — Le rendement global est de 33 0/0 par rapport au dichloropropène.

Pour passer aux propargylamines correspondantes, nous avons employé la méthode à l'amidure de sodium en milieu benzénique à 70-75°. La méthyl-chlorallyl-aniline a donné la *méthyl-propargyl-aniline* (Eb_{17} : 118° ; F. 17°) (R[t] 80 0/0). La monochlorallyl-aniline a donné de même la *propargyl-aniline* (Eb_{12} : 115°) (R[t] 83 0/0). La di-

(chlorallyl)-aniline n'a donné que très peu de dipropargyl-aniline et en élevant la température il y a résinification.

Nous avons pu rassembler les deux phases de la préparation précédente en faisant tomber la méthyl-aniline dans du benzène à 60° recouvrant l'amidure de sodium en excès (plus de 3 mol.), puis en ajoutant lentement le dichloropropène et élevant un peu la température on obtient directement la méthyl-propargyl-aniline avec un rendement de 60 0/0 par rapport au dichloropropène.

Il est intéressant de remarquer que la soudure du dichloropropène sur l'aminomagnésien aussi bien que la déchlorhydratation des amines chlorallylées par NH^2Na sont des réactions plus faciles que sur support carboné.

Nous avons enfin appliqué la méthode de von Braun en fixant BrCN sur la méthyl-propargyl-aniline (chauffage à 45-50° pendant une heure en vase clos) et en décomposant le composé ammonium formé par la chaleur à 100-120°. *Le bromure de propargyle* se sépare avec, malheureusement, une quantité assez forte de BrCN. Le rendement est seulement de 40 0/0 et on n'arrive pas, par rectifications, à éliminer complètement le BrCN. Nous n'avons pu le purifier par traitement au mercure ou à l'antimoine. D'autre part, l'eau et les alcalis décomposent plus vite le bromure de propargyle que le BrCN.

Ce bromure de propargyle, en raison de son impureté, ne réagit pas sur Mg, mais il réagit facilement sur les magnésiens, par exemple le C^6H^5MgBr a donné aisément le phénylpropyne.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 11 MAI 1933.

Présidence de Mlle CAUQUIL, *présidente.*

Au nom de la Section de Montpellier, Mlle Cauquil déplore la disparition de M. de Forcrand, Professeur et Directeur honoraire de l'Institut de Chimie, décédé à Nice le 20 avril dernier, après une courte maladie. M. Godchot, doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier, a prononcé aux obsèques quelques mots d'adieu au nom de la Faculté des Sciences et au nom de la Société Chimique.

M. de Forcrand avait fondé la Section de Montpellier de laquelle il fut le Président et l'animateur pendant de nombreuses années. On sait ce que fut un tel Maître, ce qu'il fit pour la Chimie, ce qu'il entreprit à Montpellier pendant 40 ans pour son développement. Une notice biographique paraîtra dans le *Bulletin*.

La Section de Montpellier remercie M. le Président Matignon de

hommage qu'il a rendu à ce Maître dans la séance du 28 avril 1933, à la Section de Paris.

En signe de deuil la séance a été levée pendant 5 minutes.

Influence de la concentration plasmatique des phosphates minéraux sur leur répartition entre les globules et le plasma sanguin.

MM. P. Cristol et J. Cayla ont observé que la répartition globulo-plasmatique des phosphates minéraux est fonction de la concentration des phosphates dans le plasma et suit une loi analogue à celle que MM. P. Cristol, A. Puech et P. Monnier ont établie pour les non-électrolytes organiques. A une concentration plasmatique faible correspond un rapport $\frac{PO^4H^3 \text{ globulaire}}{PO^4H^3 \text{ plasmatique}}$ élevé (concentration plasmatique : 10,9 millig., rapport 4,04), à une concentration moyenne (24,6 millig.) un rapport moyen (1,05), à une concentration élevée (35,4 millig.) un rapport bas (0,48). En d'autres termes, pour les phosphates minéraux comme pour les non-électrolytes, plus le plasma est riche en phosphates, plus la perméabilité globulaire pour ces derniers est faible.

Influence de la dessiccation préalable des liquides de l'organisme sur les résultats du dosage du chlore.

Plusieurs auteurs étrangers (S. Morriss et N. Morriss, Sunderman et Williams) ayant trouvé que le fait de dessécher préalablement les liquides organiques abaisse le taux du chlore trouvé à l'analyse, MM. P. Cristol et J. Fourcade en opérant sur des sangs (plasma, sérum et globules), des liquides céphalo-rachidiens, des liquides pathologiques et des urines, ont repris leurs expériences en effectuant le dosage du chlore suivant la technique de Laudat (micro-méthode).

En ce qui concerne les globules sanguins la dessiccation entraîne toujours une diminution de chlore (1,2 à 5,2 mill.-équiv. par litre), le phénomène n'est pas absolument constant pour le plasma ou le sérum. Pour le liquide céphalo-rachidien il n'y a en général pas de diminution sauf dans le cas d'atteinte méningée, même sans autre altération chimique ou cytologique. Les liquides pathologiques montrent des différences soit nulles soit plus ou moins importantes sans rapport évident avec le taux des protéides ou la réaction de Rivalta. Dans les urines les auteurs n'ont pas observé de différence en général (voir à ce sujet Ville et Moitessier, *C. R. Soc. biol.*, t. **53**, p. 673; 1901) sauf dans un cas d'amylose rénale.

MM. P. Cristol et J. Fourcade étudieront dans une communication ultérieure les facteurs possibles des différences constatées.

Sur l'auto-protidolyse aseptique lente.

MM. P. Cristol, P. Monnier et L. Julien ont étudié l'auto-protidolyse aseptique lente (à la température du laboratoire) des sérums datant de 0 à 293 mois, par le dosage de l'azote total non protéique, de l'azote polypeptidique et l'azote aminé. Au cours de cette protidolyse trois phénomènes se passent simultanément : une protéidolyse, une peptidolyse et une précipitation d'acides aminés. Dans un premier stade les deux premiers phénomènes se traduisent par une augmentation de l'azote non protéique et de l'azote polypeptidique sans augmentation de l'azote aminé. Plus tard l'azote polypeptidique diminue avec augmentation de l'azote aminé. Dans un troisième stade l'azote aminé baisse par précipitation de certains monopeptides. Le cycle reprend ensuite avec quelques intoxications qui à première vue masquent le phénomène. Celui-ci est cependant facile à reconstituer lorsque les analyses portent sur des échantillons de dates assez rapprochées l'une de l'autre. Il est intéressant de signaler que par le jeu simultané de ces hydrolyses et précipitations, les taux de l'azote total non protéique, de l'azote polypeptidique et de l'azote aminé restent durant tout le temps dans des limites très voisines.

Dérivés d'oxydation de l'hexaiodobenzène.

M. J. F. Durand expose ce qui suit :

Si l'on recouvre d'acide sulfurique concentré quelques décigrammes d'*hexaiodobenzène* et qu'on ajoute un excès de chlorate de potassium pulvérisé, on observe une magnifique coloration bleue et, si l'on agite, tout le dérivé halogéné entre en solution.

Cette solution laisse déposer instantanément, si on la verse dans l'eau, un précipité jaune clair, microcristallin, présentant les propriétés des *iodylés* : il explose très violemment par la chaleur ou au contact de l'oléum, libère l'iode de IK (en régénérant C^6I^6) et le chlore de ClH.

En recouvrant ce corps jaune d'un peu d'eau et ajoutant lentement de l'acide sulfurique, puis un peu d'oléum, on reconstitue la solution bleue initiale.

La composition du corps jaune et la température d'explosion varient avec les conditions de sa préparation. Dans le cas le plus favorable, le corps a explosé à 80° et le dosage de l'oxygène (iode libéré de IK en milieu acétique) a conduit à une composition voisine de $C^6I^6O^9$, soit probablement $C^6(IO)^3(IO^2)^3$.

Au lieu de ClO^3H on peut employer comme oxydants (toujours dans SO^4H^2 concentré) : NO^3H, H^2O^2, I^2O^5, MnO^2, PbO^2, CrO^3, etc., mais non NO^2H et ClO^4H, qui ne donnent aucun résultat. En général, les corps ainsi obtenus ont une couleur plus foncée, une moindre teneur en oxygène et une température d'explosion plus élevée que les produits obtenus à partir de ClO^3H.

Les produits jaunes d'oxydation s'altèrent peu à peu à l'air,

beaucoup plus lentement dans l'eau : leur couleur devient plus foncée et ils cessent d'être explosifs ; mais, même au bout de 2 ans, ils libèrent encore l'iode de IK, en régénérant C^6I^6. Il semble que cette altération se réduise à une perte d'oxygène (peut-être sous forme d'ozone), conduisant à des dérivés purement *iodosés*.

La coloration bleue donnée par les nitrates en présence de $C^6I^6 + SO^4H^2$ est assez sensible pour permettre de rechercher les nitrates dans les eaux naturelles.

Dosage des sulfites et des hyposulfites alcalins par le permanganate de potassium.

M. E. Carrière, au nom de M. R. Lautié et au sien, expose que des travaux relatifs à l'oxydation de l'acide sulfureux par le permanganate de potassium, il ressort que l'acide sulfureux est transformé en partie en acide sulfurique et en partie en acide dithionique. En versant la solution d'acide sulfureux dans la solution titrée de permanganate de potassium, pour éviter la perte d'anhydride sulfureux, par évaporation, en cours du dosage, MM. E. Carrière et R. Lautié, ont observé que l'oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est d'autant plus complète, que l'acidité sulfurique réalisée pour le titrage est plus forte. Le dosage devient correct pour des acidités de l'ordre de 5,5 (1/2 SO^4H^2 mol.-g./litre).

En milieu neutre ou alcalin, le permanganate de potassium transforme normalement un sulfite alcalin en sulfate. L'oxyde de manganèse qui se sépare est rassemblé par centrifugation, pour saisir la décoloration du permanganate de potassium par une goutte de sulfite en excès.

Divers auteurs ont établi que l'hyposulfite de sodium en milieu neutre ou alcalin est transformé par le permanganate de potassium en sulfate alcalin. En milieu fortement acide, l'acide hyposulfureux ne se transforme en acide sulfurique par le permanganate que dans la proportion de 75 0/0 environ ; il y a formation d'acide tétrathionique.

Sur un cas d'inversion de Walden compliquée d'épimérisation.

MM. Godchot et Mousseron reviennent sur les inversions de Walden indiquées par eux précédemment et réalisées sur les 2-amino-cyclopentanols et 2-amino-cyclohexanols actifs (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **51**, p. 1276-1282 ; 1932). En réalité ces « inversions de Walden » sont compliquées d'un phénomène d'« épimérisation ». Lorsqu'on traite ces bases actives par Cl^5P et le chlorure actif ainsi engendré par $CO^3Na^2 + Ag^2O$, on devrait obtenir par inversion de Walden simple, non pas l'autre énanthiomorphe mais un isomère actif stéréochimique, l'isomère *cis* droit par exemple, à partir de l'isomère *trans* gauche.

L'identité du pouvoir rotatoire ne serait pas une preuve certaine si on se rappelle que l'acide camphorique possède un pouvoir rotatoire sensiblement identique à celui de l'acide isocamphorique.

Les auteurs ont tenu à vérifier que dans le cas du 2-amino-cyclohexanol, la base obtenue par double inversion est énanthiomorphe avec la base obtenue par dédoublement; en effet les résultats acquis sont schématisés dans le tableau suivant :

2.amino-cyclohexanol *l*.	2.amino-cyclohexanol *d*.
$\alpha_D = -40°,10$; F. 83-84°	$\alpha_D = +39°,70$; F. 83-84°
Chlorhydrate *l*.	Chlorhydrate *d*.
$\alpha_D = -31°,60$; F. 147-148°	$\alpha_D = +31°,20$; F. 147-148°
Tartrate acide *d*.	Tartrate acide *d*.
$\alpha_D = +31°,20$; F. 170-171°	$\alpha_D = +31°,10$; F. 170-171°

Le mélange du chlorhydrate ou du tartrate issus de l'inversion, avec le chlorhydrate ou le tartrate de l'isomère actif provenant du dédoublement, fond également au même point.

De ces laits résultent qu'en plus d'une « inversion simple de Walden » portant sur l'oxhydryle, il existe une « épimérisation » provoquant la rotation simultanée de l'aminogène autour du deuxième carbone asymétrique voisin, due sans doute à l'instabilité de l'isomère *cis*.

HO—C.H H—C.NH^2	H—C.OH H—C.NH^2	H—C.OH H^2N—C.H
Trans *l*.	Cis. *d*. non isolé.	Trans *d*. obtenu.

Sur l'obtention de nouveaux amino-cyclanols actifs.

MM. Godchot et Mousseron exposent les résultats obtenus dans le dédoublement de quelques amino-cyclohexanols; les bases racémiques ont été préparées par action à 120° soit de l'ammoniaque en solution aqueuse, soit des amines primaires (méthylamine, éthylamine, propylamine, butylamine) en solution alcoolique, sur l'époxycyclohexane ou le méthyl-4-époxycyclohexane-1.2 ; leur dédoublement a été réalisé par cristallisations fractionnées et répétées des tartrates acides *d* ou *l* correspondants ; dans le tableau suivant se trouvent réunis les pouvoirs rotatoires des amino-cyclohexanols actifs *d* et *l* retirés de leurs tartrates :

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{536}}$
2-amino-cyclohexanol-1	40°10	46°10	1,648
2-méthylamino-cyclohexanol-1	82,80	106,80	1,651
2-éthylamino-cyclohexanol-1	89,20	127,50	1,653
2-propylamino-cyclohexanol-1	90,45	142,0	1,654
2-butylamino-cylohexanol-1	90,90	155,40	1,650
4-méthyl 2-aminocyclohexanol-1	16,60	21,40	1,627
4-méthyl 2-méthylaminocyclohexanol-1	52,50	75,10	1,629

Une substitution à l'azote augmente donc le pouvoir rotatoire moléculaire et l'exaltation croît avec la condensation en carbone ; de plus le rapport de dispersion rotatoire reste sensiblement constant dans les cas de substitution à l'azote.

Sur l'action des organomagnésiens sur l'amino-1-cyclohexane-carbonate d'éthyle.

M. Godchot et Mlle Cauquil font connaître les résultats suivants :

L'acide amino-1-cyclohexane-carbonique-1 obtenu par Zelinsky et

$$H^2C\langle{}^{CH^2 - CH^2 (5,6)}_{CH^2 - CH^2 (3,2)}\rangle C\langle{}^{NH^2}_{COOH}$$

Stadinkoff a été éthérifié par eux par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique gazeux, et leur a donné l'éther éthylique, liquide (Eb$_{16}$: 104-105° ; d_{18}^{15} = 1,0121 ; n_{D}^{15} = 1,4624 ; R. M. trouvée : 46,20 ; calculée pour $C^9H^{17}O^2N$: 46,51). Avec le phényl-sénévol, cet éther donne un corps cristallisé F. = 258-259° ; avec l'ammoniaque, il donne l'amide, F. = 138-139°. Par action de CH^3MgI et traitement habituel on obtient un mélange, qui, traité ensuite par la potasse alcoolique pour détruire l'excès d'éther-sel qui n'a pas réagi, leur a donné :

1° Une petite quantité de l'amino-alcool attendu : le diméthyl-amino-1-cyclohexyl-carbinol :

$$H^2C\langle{}^{CH^2 - CH^2 (5,6)}_{CH^2 - CH^2 (3,2)}\rangle C\langle{}^{NH^2}_{C(OH)(CH^3)(CH^3)}$$

liquide (Eb$_{11}$: 145° ; chlorhydrate F. 138°, avec décomposition ; N 0/0 trouvé : 7,60 ; N 0/0 calculé 7,23 ; Cl 0/0 trouvé : 18,38 ; Cl 0/0 calculé : 18,34) ;

2° Une quantité assez forte d'isopropyl-cyclohexyl-pinacone cristallisée :

$$C_6H_{10}\rangle C(OH)-C(OH)(CH^3)(CH^3)$$ (Eb$_{15}$ 125° ; F. 82°),

glycol identique à celui obtenu par Tabouriech dans l'action de CH^3MgI sur :

$$C_6H_{10}\rangle C(OH)-CO^2.C^2H^5$$

Ce glycol provient de la perte d'ammoniaque du diméthyl-amino-1-cyclohexyl-carbinol, avec formation transitoire d'éther oxyde fixant ensuite une molécule d'eau ;

3° Un corps cristallisé, résidu de la distillation (belles aiguilles F. 212°) répondant à la formule d'une bis-pentaméthylène-3.6-diméthyl-2.5-pyrazine :

$$C_6H_{10}{>}C{<}\begin{matrix}N=C-CH^3\\ C-N\\ |\\ CH^3\end{matrix}{>}C{<}C_6H_{10}$$

(N 0/0, trouvé : 11,50 ; N 0/0, calculé : 11,38) dont la formation doit s'expliquer ainsi :

Lors de l'action de CH^3MgI sur l'éther-sel il a dû se former, comme il arrive souvent, la cétone aminée :

$$C_6H_{10}{>}C{<}\begin{matrix}NH^2\\ CO-CH^3\end{matrix}$$

qui s'unirait à elle-même par perte de 2 molécules d'eau en engendrant la pyrazine ci-dessus. Les auteurs se proposent de généraliser cette étude.

Phénomènes électriques accompagnant la formation des organomagnésiens mixtes.

M. Brun signale les résultats qu'il a obtenus dans l'étude des phénomènes électriques qui accompagnent la formation des organomagnésiens mixtes. Au cours de la réaction de Grignard, il se produit, entre le magnésium et la solution, un courant électrique dont l'intensité est fonction de la concentration de la solution, fonction du radical alcoolique, et, pour un même radical, fonction de l'halogène considéré. Des phénomènes analogues semblent pouvoir être constatés au cours de l'attaque de l'aluminium par les dérivés halogénés des carbures.

Etude polarimétrique de la dilactylamide.

M. P. Vièles expose qu'il a été amené, en vue de recherches ultérieures, à entreprendre une étude polarimétrique précise de la *dilactylamide active* :

$$O\left(.CH{<}\begin{matrix}CO^2NH^2\\ CH^3\end{matrix}\right)^2$$

1° Le *pouvoir rotatoire diminue* quand le titre p augmente ; la variation est correctement représentée par une formule parabolique $|\alpha| = |\alpha_0|(I - 0,78\,p + 5,41\,p^2)$ pour $\lambda = 5461$ Å à 19° C. pour l'amide pure (non mélangée de son inverse optique) $|\alpha_0| = \pm 89,38$. Les coefficients de cette formule sont indépendantes des proportions relatives des inverses optiques (fait non évident *a priori*).

2° La *dispersion rotatoire* n'est pas sensiblement affectée par les variations de la dilution. Le pouvoir rotatoire est donné, dans le spectre visible par une formule à un seul terme:

$$|\alpha_\lambda| = \frac{2,578.10^7}{\lambda^2 - 2011^2} |\alpha_{5461}|,$$ si λ est exprimé en angströms.

N. B. — Dans la précédente communication de MM. Godchot et Vièles (*Bull.* (4), t. **53**, p. 24), il a été indiqué, par suite d'une erreur de rédaction, que le dilactylate droit de strychnine est moins soluble que le gauche et se dépose en premier. C'est en réalité le sel *l* qui est le moins soluble.

Sur les spectres Raman des carbures cycléniques.

MM. Marcel Godchot, Etienne Canals et Mlle Germaine Cauquil. font connaître les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude des spectres Raman des carbures cycléniques :

a) Les fréquences (inférieures à 1000) dans la région spectrale des raies relatives aux liaisons C-C diminuent lorsque le nombre d'atomes de carbone du cycle croît.

b) La raie 1440 caractérisant le groupement ($-CH^2$) se retrouve à peu près invariable dans la même région et avec la même intensité pour tous ces carbures.

c) On retrouve aussi pour les carbures cycléniques la raie forte de la région 1200 (1205—1220—1273—1271) des carbures cyclaniques, raie qui n'existe pas dans les spectres des carbures acycliques correspondants.

d) La raie forte de la région 800 (901-825-738,6-695) se déplace en suivant la loi déjà énoncée : Le produit du carré de la fréquence Raman par le nombre d'atomes de carbone du cycle est sensiblement constant ($f^2 \times n \times 10^{-5}$) = 38,5.

e) Les spectres des carbures cycléniques possèdent de nombreuses raies fines à partir de 144 cm^{-1}. Une raie assez forte et ayant sensiblement la même position se retrouve pour tous ces carbures (1964 — 997 —996,4 — 996). Enfin la raie de la région 1600 caractéristique de la double liaison passe par un maximum pour le cyclohexène (1655) en partant du cyclopentène (1622) qui a la même fréquence que celle de l'éthylène pour se maintenir à 1655 pour le cycloheptène et revenir à 1604 dans le cyclooctène.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 18 MAI 1933.

Présidence de M. Dupont, *président.*

Contribution à l'étude des procédés de préparation de la cellulose.

M. Dupont, en son nom et à celui de M. de Fayard, indique les résultats d'une série d'essais conduits en vue d'améliorer les rendements dans la fabrication des pâtes Kraft de pin maritime.

Les procédés actuellement utilisés, à la soude ou au sulfate, donnent des rendements qui n'atteignent que bien difficilement 45 0/0 de pâte (par rapport au bois anhydre). Les auteurs ont tenté d'améliorer ces résultats par la recherche de réactifs susceptibles au lieu de dissoudre la lignine (et avec elle les hémicelluloses) de ramollir suffisamment ces matières incrustantes du bois, pour permettre le défibrage.

Ils sont ainsi arrivés, en particulier par addition de faibles quantités d'oxysulfure de calcium, à des rendements particulièrement élevés en pâte, atteignant et dépassant parfois 80 0/0.

Les copeaux obtenus demandent un meuiage assez prolongé, mais fournissent une pâte de bonne qualité et très résistante.

Des résultats analogues quoique moins bons, leur ont été fournis par des méthodes de conception voisine.

Composition de l'essence américaine de bois (wood turpentine).

M. Dupont, Mme Rambaud et M. Bonichon communiquent les résultats de leur étude, à l'aide des spectres Raman, de l'essence américaine de bois (wood turpentine), essence extraite aujourd'hui en grande quantité par l'industrie, des souches de pin vieillies dans le sol. Cette analyse met en évidence la présence de terpènes monocycliques assez abondants ; elle donne, en effet, la composition approximative suivante :

Pinène	76 0/0	γ-Terpinène	traces
Nopinène	4 0/0	Limonène	9,8 0/0
α-terpinène	8,2 0/0	Terpinolène	2 0/0

Alors que les méthodes physiques ou chimiques sont pratiquement dans l'impossibilité à peu près absolue de distinguer ces essences de bois bien rectifiées des essences de térébenthine, la méthode spectroscopique permet de faire indubitablement cette distinction, car une essence de térébenthine ne contient que des pinènes et exceptionnellement du limonène, mais jamais, en quantités notables du moins, de l'α-terpinène et du terpinolène.

L'oxydation des alcools par l'oxyde sélénieux.

Les différents auteurs qui ont étudié jusqu'à présent l'action oxydante de l'oxyde sélénieux en chimie organique, ont utilisé ce réactif en solution dans l'alcool éthylique et ont opéré ainsi aux environs de 80°. MM. G. Dupont, J. Allard et R. Dulou, cherchant à opérer à des températures plus élevées, ont observé que les alcools sont tous de très bons solvants de SeO^2, mais qu'aux environs de 200°, ils sont déshydrogénés par SeO^2 en donnant des aldéhydes ou des cétones.

Ils ont étudié cette action nouvelle de SeO^2 sur quelques alcools. Avec l'alcool benzylique, ils ont obtenu du benzaldéhyde, avec un rendement voisin de 95 0/0. L'alcool phényléthylique a donné

de l'ald. phénylacétique, mais avec un rendement assez faible, par suite de l'oxydation secondaire de l'aldéhyde en acide.

Deux alcools secondaires terpéniques, le bornéol et le menthol, ont donné respectivement du camphre et de la menthone avec une assez forte proportion de camphoquinone et de diosphénol provenant d'une oxydation plus avancée de ces cétones terpéniques.

Les alcools aliphatiques de faibles poids moléculaires ont été oxydés facilement, en les faisant passer sous forme de vapeur sur du SeO^2 chauffé à 200° dans un tube.

Sur un mode de formation d'éthers-oxydes symétriques.

On sait que les composés à halogène mobile sont hydrolysés, même à froid, par une suspension aqueuse d'oxyde d'argent. MM. Kirrmann et Dosque ont obtenu dans cette réaction non seulement l'alcool attendu :

$$RCl + HOAg \longrightarrow ROH + ClAg,$$

mais en même temps l'éther-oxyde symétrique, malgré un grand excès d'eau.

Les expériences ont été faites avec le chlorure de β-chlorallyle et avec le bromure d'allyle :

$$(CHCl{=}CH.CH^2)^2O \quad Eb_{14} : {=}88\text{-}90° ; \quad d^{17}{=}1,206 ; \quad n_D^{17}{=}1,486.$$

L'oxyde d'allyle, très difficile à séparer de l'alcool allylique, a été caractérisé par son tétrabromure : Eb_{19} : 197° (corr.) ; $d_{20}=2,195$.

Le chlorure de benzyle semble également donner cette réaction.

Oxydation des carbures acétyléniques.

M. Truchet, poursuivant ses recherches sur l'oxydation des acétyléniques par SeO^2, a abordé l'étude des carbures bisubstitnés dérivés du phénylacétylène. Les résultats obtenus sont fort différents suivant que le second substituant est soit le groupe méthyle, CH^3, soit un groupement comportant un CH^2 à côté de la triple liaison.

Dans le premier cas [phénylpropine-β : $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$] où il n'y a pas oxydation, mais formation d'un composé d'addition soluble dans l'alcool, l'éther, stable en milieu acide ou neutre, décomposé en milieu basique avec mise en liberté de sélénium et de propiophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, caractérisée par ses constantes physiques et le point de fusion de sa semicarbazone.

Dans le second cas [éthyl-phényl-acétylène : $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^2H^5$] l'oxydation est rapide, même en solution alcoolique et l'on isole, après les traitements habituels, l'alcool acétylénique $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHOH\text{-}CH^3$. [Rᵗ : 25 0/0 de la théorie]. Cet alcool, déjà obtenu par Moureu et ses collaborateurs, a été caractérisé par sa combustion, ses constantes, la formation d'une acétine [Eb_{19} : 141-143°] au moyen du chlorure d'acétyle et de la potasse, et dosage d'hydrogène mobile au moyen de CH^3MgI dans l'oxyde de butyle normal.

Donc les carbures β ont une action sur SeO^2 très différente de l'action des autres acétyléniques. Ce fait est à rapprocher des différences signalées depuis longtemps entre les propriétés physiques des carbures β et des autres acétyléniques : Point d'ébullition, densité, spectre Raman.

Quelques dérivés de l'acide oxy-crotonique trans.

M. R. Rambaud décrit quelques composés obtenus soit à partir de cet oxy-acide lui-même, soit à partir de ses éthers halogénés.

$SOCl^2$ réagissant sur CH^2OH-CH=CH-COOH donne le chlorure F. 83° déjà obtenu d'autre façon par G. Braun (*J. Am. Chem. Soc.*, t. **52**, p. 3167) chlorure auquel il convient par conséquent d'assigner une structure *trans*.

La saponification de CH^2Br-CH=CH-COO Alk. est seulement partielle par HOAg et conduit au seul remplacement de l'halogène par une oxhydryle. Les éther-alcools ainsi obtenus possèdent les constantes suivantes :

Ethyline	Eb_{19} : 129°	D^{20} 1,075	n^{20} 1,452
Méthyline....	Eb_{15} : 118°	D^{20} 1,123	n^{20} 1,465

Cette saponification est complète par action de la soude à ébullition et conduit à l'acide-alcool *trans*. Elle donne également à température ordinaire ce même acide, mais accompagné de quantités importantes de son éther-oxyde : $O(CH^2.CH{=}CH.COOH)^2$.

Celui-ci est cristallisé, fond à 195°, donne des sels d'argent et de baryum cristallisés, un tétrabromure fondant à 191°. La combustion, les analyses de métaux sur ses sels, de brome sur le bromure, une cryoscopie, confirment la formule. Son hydrogénation catalytique coupe la molécule avec formation d'acide butyrique et de lactone oxy-butyrique.

Action de Br^3P sur les cyanhydrines éthyléniques.

M. Rambaud expose ensuite ies résultats que lui ont fourni ses essais de bromuration du nitrile α-oxy-buténique.

L'action de Br^3P est très différente suivant qu'on l'effectue en présence ou en l'absence de solvants; Br^3P sur le nitrile pur donne des gommes. En solution dans CCl^4 et surtout dans l'éther anhydre on obtient, à côté de produits bromés divers, de l'acide propionique lequel fut identifié par de nombreuses méthodes.

De façon analogue, Br^3P réagissant sur le nitrile α-oxy-penténique en solution éthérée donne de l'acide butyrique (le nitrile α-oxy-penténique, préparé suivant la méthode de Fittig, possède les constantes suivantes : Eb_{17} : 108-109; n^{18} 1,444 ; d^{18} 0,980 et ne bout pas comme l'auteur l'indique à 134-135/15 mm.).

On est donc en présence d'une transposition qui parait générale, et d'après laquelle les cyanhydrines éthyléniques en C^n conduiraient aux acides saturés en C^{n-1}. La réaction qui se traduit en

définitive par une substitution de H^2O à CNH peut être expliquée de plusieurs façons. Des essais sont entrepris en vue d'adopter l'une ou l'autre.

L'oxydation dans un vin du fer bivalent est fonction de son aptitude à bloquer le fer trivalent dans des complexes.

M. Ribéreau-Gayon fait la communication suivante :

Dans un vin aéré existe un certain état d'équilibre entre les ions Fe^{++} et les ions Fe^{+++}, respectivement en équilibre avec l'ensemble des composés ferreux et ferriques indissociés. Ces derniers sont presque entièrement constitués par des ions complexes dérivant des acides organiques et la concentration en ions ferriques est très inférieure à la concentration en fer III qui est dosé colorimétriquement au sulfocyanure.

Si on ajoute à ce système un acide organique dont l'anion soit capable, au p_H du vin, de former un complexe avec les ions ferriques, l'abaissement de la concentration en ions Fe^{+++} qui en résulte doit, pour rétablir l'équilibre $Fe^{++} \rightleftarrows Fe^{+++}$, engendrer la formation de nouveaux ions Fe^{+++} et augmenter la concentration en fer III total au détriment du fer II.

C'est très exactement ce que l'expérience confirme. Par exemple, dans un vin contenant 18 mg. par litre de fer total et saturé d'oxygène, la concentration en fer III total atteint 6 mg. par litre au bout de 5 jours à 14° et reste fixe les jours suivants. Le même vin additionné de 100 mg. par litre de pyrophosphate, et maintenu au même p_H, contient, dans des conditions de temps et d'aération identiques, 14 mg. de fer III. La différence est aussi accusée avec l'acide oxalique; elle l'est un peu moins avec l'acide citrique.

L'aptitude d'un vin à former des complexes, et comme conséquence l'oxydation du fer, augmente avec la concentration des corps capables de former des ions complexes et diminue avec l'importance de la dissociation de ces ions complexes entre le fer et le reste de l'ion complexe.

Dans les vins riches en acide phosphorique ou en fer, l'aération provoque une précipitation de phosphate ferrique. A une formation importante de fer III, correspondant à une aptitude à la formation des complexes, doit correspondre une faible concentration en ions ferriques libres et par conséquent une inaptitude à la précipitation du phosphate ferrique qui est « solubilisé ». Cette prévision est entièrement confirmée par l'expérience.

Rôle de Ca et K dans la casse blanche.

M. Ribéreau-Gayon expose ensuite ce qui suit :

Dans une solution contenant les acides du vin, des additions de phosphate et de fer (le p_H est maintenu à 3) aux concentrations habituelles des vins (20 mg. de fer III et 200 mg. de PO^4H^3 par litre) ne provoquent aucun trouble. On observe simplement que la

solution est incolore, tandis qu'en l'absence de phosphate elle prend la couleur jaune vert des complexes formés entre le fer et les acides-alcools.

Une addition supplémentaire de calcium (200 g. par litre) engendre un trouble (M. Dubaquié), ayant les caractères de la « casse blanche » des vins blancs, en particulier la solubilité dans l'hydrosulfite. Deux hypothèses : ou bien le trouble est constitué par un phosphate ferrico-calcique, ou bien le calcium a simplement pour effet d'engendrer la coagulation du phosphate ferrique qui, même en l'absence de calcium, serait formé, mais resterait en solution colloïdale limpide. Les faits suivants sont en faveur de la seconde hypothèse.

Des additions de fer et d'acide phosphorique augmentent beaucoup les intensités des troubles, des additions de calcium, même importantes, ne l'augmentent pas et accélèrent seulement la formation des flocons et leur sédimentation. Le calcium est dans les dépôts à l'état de traces, d'autant plus insignifiantes que sa concentration est dans le vin beaucoup plus importante que celle du fer qui est précipité au contraire en grande partie.

Une ultrafiltration serrée de la solution limpide, en l'absence de calcium, retient une forte proportion de fer. Une addition de quelques centigrammes par litre de gélatine engendre une floculation et un trouble qui renferme autant de fer que le trouble de la solution additionnée de calcium. Enfin le trouble est tout aussi bien engendré par d'autres métaux dont les activités se classent dans l'ordre suivant : Na, K, Mg, Cu, Ca, Ba, Al ; le vin renferme principalement K et Ca.

ASSEMBLÉE ANNUELLE

des 15, 16 et 17 Juin 1933

Le Conseil de la Société avait décidé de commémorer au cours de cette Assemblée le deuxième centenaire de la naissance de Priestley. Cet expérimentateur génial qui créa l'analyse des gaz et caractérisa les plus importants d'entre eux fut citoyen français par décision de l'Assemblée Législative et membre associé étranger de notre ancienne Académie des Sciences.

La Séance d'ouverture.

Le jeudi 15 juin, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre de Chimie biologique de l'Institut Pasteur, et sous la présidence de Sir W. J. Pope, Membre de la Royal Society, Professeur à l'Université de Cambridge, notre Président, M. C. Matignon, Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, retraca en une lecture très vivante. la vie et l'œuvre scientifique de Priestley ; cette lecture sera publiée dans notre *Bulletin*.

Nous reproduisons ci-dessous les paroles prononcées par Sir W. J. Pope avant la lecture de M. Matignon.

« Permettez-moi d'abord d'exprimer ma haute appréciation de l'honneur que vous m'avez fait en m'invitant à présider aujourd'hui cette séance. Par cette invitation si aimable, Monsieur le Président, vous m'avez donné une nouvelle preuve de cette amitié si cordiale que vous m'avez témoignée pendant de longues années, pendant les bons comme pendant les mauvais jours, et qui durera, j'en suis persuadé, jusqu'à la fin de notre existence.

Mais, Mesdames et Messieurs, cette belle assemblée ne s'est pas réunie pour s'amuser au spectacle d'un étranger qui lutte avec les difficultés et les nuances si délicates de la belle langue française. Son but est plus important et, j'en suis persuadé, beaucoup plus agréable.

Cette réunion annuelle de la Société Chimique a été convoquée pour entendre une conférence prononcée par un Maître de la chimie moderne sur la vie et l'œuvre d'un Maître de la chimie ancienne, d'un Maître qui travaillait, en effet, au moment où la chimie commençait à devenir ce qu'elle est aujourd'hui, une science exacte et fondée sur des observations précises.

La tâche n'est pas facile ; elle est donc digne du Président actuel de la Société Chimique : je suis bien sûr que M. Matignon apportera à son étude de Joseph Priestley tout ce génie de clarté et de lucidité que nous avons eu souvent l'occasion d'admirer.

Si j'avais saisi cette occasion pour vous présenter quelques remarques sur Priestley, j'aurais très mal choisi mon moment. Ce serait souiller la toile sur laquelle l'artiste va faire son tableau. Je ne vais donc pas vous retenir plus longtemps et je termine en priant M. Matignon de nous faire sa conférence sur Joseph Priestley. »

Après la conférence de M. Matignon, une série de projections illustrant la vie de Priestley et dues à l'aimable obligeance du Dr Newton Friend, Professeur au Central technical College de Birmingham, fut présentée à l'assistance.

L'Exposition rétrospective.

Grâce à la complaisance du Dr Roux, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Pasteur et du Prof. Gabriel Bertrand, Membre de l'Institut, une exposition de documents relatifs à Priestley fut organisée dans le grand vestibule du pavillon de Chimie biologique de l'Institut Pasteur.

Le Professeur Gabriel Bertrand, qui possède une des plus belles collections d'autographes, avait lui-même exposé quelques lettres de Priestley ; M. de Saint-Rat nous avait prêté des photographies des portraits du savant britannique ; le Dr Alexandre Scott, M. A., F. R. S. de Londres nous avait aimablement envoyé la reproduction d'un pastel de Priestley, dû à Mrs. Sharples ainsi que des photographies d'une statuette faite par Williamson lui-même, le sculpteur de la statue de Birmingham ; à l'obligeance de S. E. Carr, Assistant

Secretary de la Chemical Society, nous devions de jolies photographies de la plaque en céramique de Wedgewood, de la médaille Priesley, appartenant à la Chemical Society et du médaillon, par Peter Rouw, placé sur la statue de Birmingham.

Enfin la contribution la plus importante fut apportée par la Bibliothèque Nationale. M. Julien Cain, Administrateur, M. de la Roncière, Conservateur, avaient autorisé la sortie de 45 volumes de publications de Joseph Priestley. En voici la liste qui montre la diversité de l'œuvre du prédicateur britannique :

An Essay on the first principles of governement, 2nd ed., London, Johnson, 1771, in-8°.

The rudiments of English grammar, a nex ed., London, Th. Becket, 1769, in-12.

A course of lectures on oratory and cristicism, London, Johnson, 1777, in-4°.

Discours sur l'histoire et sur la politique en général, trad., par Cantwell, Paris, Jansen 1796, in-8°, 2 vol.

A serious address to masters of families, London, Johnson, in-12.

Additional experiments, relating the principle of acidity, With letters, by Dr Withering and James Keir, s. l. 1788, In-4°.

Manière d'imprégner l'eau d'air fixe, Leeds, 1772, in-8°.

The doctrine of divine influence on the human mind, 1779, in-8°.

A description of a nex chart of history, London, 1775, in-12°.

Letters to Rt H. Ed. Burke, Birmingham, 1791, in-8°.

History and present state of electricity, London, 1767, in-4°.

A familiar introduction to the study of electricity, London, 1768, in-4°.

Observations on respiration, London, 1776, In-4°.

Observations on different kinds of air, London, 1772, in-4°.

An examination of Dr Reids inquiry into the human mind.

Hartley's theory of the human mind, London, 1775, in-8°.

Expériences et observations de physique, Paris, 1782, in-12°.

Observations on different kinds of air, London, 1774, in-8°.

Expériences et observations sur différentes espèces d'air, trad. par M. Gibelin, Paris, 1777-1780, 5 vol., in-12°.

Expériences et oboservations sur différentes branches de la physique, trad. par M. Gibelin, Paris, 1782-1787, 4 t. en 3 vol. in-12°.

L'histoire et l'état présent de l'optique, trad. par G. S Klugel, Leipsig, 1776, in-8° (en allemand).

Lectures on history and general policy, Birmingham, 1788, in-4°.

The history and present state of discoveries relating to vision light, London, 1772, 2 vol. in-4°.

Disquisitions relating to matter and spirit, London, 1777, in-8°.

Experiments and observations on different kinds of air, 2nd ed., London, 1775, 2 vol. in-8°.

Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy, London, 1779-17781, 2 vol. in-8°.

Histoire de l'électricité, trad. (Par M. J. Brisson), Paris, 1771, 3 vol. in-12°.

Lettres aux philosophes et aux politiques de France sur la religion, Paris, 1793, in-8°.

Miscellaneous observations relating to education, Bath, 1778, in-8°.

Réflexions sur la doctrine du phlogistique et la décomposition de l'eau, trad. par P. A. Adet, Paris, an VI, 1798, in-8°.

Letters to M. Volney occasioned by a work of his entitled, Philadelphie, 1797, in-4°.

An essay on the first principles of government, London, 1768, in-12°.

Memoirs of Dr P. J. to the year 1795, with a continuation by his son, London, 1806, 7, 2 vol. in-8°.

A chart of biography, London, 1765, in-fol°.

A comparison of the institutions of Moses with those of the indoos-Northumberland, 1799, in-8°.

A letter to W. Pitt, 1787.

Les Conférences.

Deux savants étrangers éminents sont venus cette année nous exposer une partie de leurs recherches.

Le vendredi 16 juin, à 17 heures, à l'amphithéâtre de Chimie de la Sorbonne, M. le Professeur Böeseken, Membre de l'Académie Royale des Sciences des Pays-Bas, Professeur à la Technische-Hoogeschool de Delft, nous entretint de « la configuration des polyalcools déduite de leur influence sur le pouvoir conducteur de l'acide borique », brillante conférence qui sera publiée intégralement au *Bulletin*.

En présence de M. le Ministre des Pays-Bas, le Jonkheer J. Loudon, M. le Président Matignon présenta à l'assistance notre distingué collègue dans les termes suivants :

Excellence, Mesdames, Messieurs,

M. le Professeur Böeseken, Membre de l'Académie royale des Sciences des Pays-Bas, veut bien nous présenter ce soir un point particulier de son œuvre si profonde et si étendue.

La simple énumération des travaux qu'il a publiés nous retiendrait bien longtemps. Je veux me borner, en m'excusant auprès de notre savant conférencier, à vous en donner un court résumé.

Le Professeur Böeseken fit ses études à l'Ecole Polytechnique de Delft ; il devint ensuite assistant au laboratoire de Chimie de l'Université de Groningue en 1894.

Reçu docteur en philosophie à l'Université de Bâle en 1897, il est nommé professeur de chimie à la Realschule d'Assen. Par la suite, il occupe la chaire de chimie de la Technische Hoogeschool de Delft et il devait faire de cette chaire l'un des foyers de recherches scientifiques les plus féconds.

Il ne lui déplaira pas que je rappelle son premier travail publié en juin 1893 sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique.

Sa thèse se rapporte à l'action des amines primaires sur les dinitrosacyles qui lui fournissent de nombreux dérivés des triazoxols.

M. le Professeur Böeseken est un ami de longue date de notre Société. La collection de notre *Bulletin* en donne des preuves multiples : dès 1898, M. Böeseken y publie un mémoire sur la formation des cétones mixtes à l'aide du chlorure d'aluminium, où il signale les bons résultats obtenus quand le chlorure métallique reste en excès pendant la plus grande partie de la durée de la réaction.

Il se consacre tout d'abord à l'étude de la réaction de Friedel et Crafts ; il en donne de nouvelles applications, mais se préoccupe surtout d'en établir le mécanisme ; il montre que le chlorure d'aluminium se combine d'abord non pas au carbure, mais au composé organique halogéné, il isole les combinaisons de chlorures d'acides avec le chlorure d'aluminium ou même avec le chlorure ferrique ; le chlorure d'aluminium peut d'ailleurs se combiner aussi avec quelques-uns des produits formés, telles les cétones.

En 1908, il suggèra une nouvelle théorie de cette action catalytique ; le chlorure d'aluminium n'agit pas seulement par la constitution de produits d'addition, mais il a surtout une influence directe ; dans la combinaison très instable du catalyseur et du catalysé, la molécule de ce dernier est en partie ouverte ou disloquée au point où la réaction finale doit avoir lieu : M. le Professeur Böeseken met en évidence cette action de dislocation du chlorure d'aluminium sur des molécules variées avec le chlorure de l'acide triméthylacétique, entre autres, qui est décomposé dès 0° en butène, acide chlorhydrique et oxyde de carbone ; le chlorure de l'acide dichloracétique, le chloral, les chlorures d'acides sulfoniques subissent des décompositions analogues.

La théorie de la dislocation dans la catalyse a été généralisée à de nombreuses réactions et cette conception de l'affinité variable fut développée pour représenter la valence des atomes ou interpréter la stabilité plus ou moins grande des noyaux cycliques.

Dans l'étude des dérivés halogénés, M. le Professeur Böeseken recueillit encore de nombreuses observations intéressantes, sur la polymérisation du chloral, sur la décomposition et la synthèse catalytiques de l'heptachloropropane, sur l'acide trichloroacrylique ; l'action de l'acide sulfurique additionné d'anhydride sur le trichloréthylène le conduisit à l'acide monochlorosulfoacétique, qui fut pour d'autres le point de départ de la synthèse de l'acide monochloracétique.

Je pourrais citer beaucoup d'autres recherches sur la catalyse : décomposition de l'alcool heptylique sous l'influence du nickel en hexane et hexène, étude de la réduction catalytique en présence de platine et de palladium, de la polymérisation de l'isoprène par le couple aluminomercurique.

En remarquant l'analogie de l'action de l'acide sulfurique et du chlorure d'aluminium sur le chlorure de triméthylacétyle et le chloral, M. le Professeur Böeseken utilise comme catalyseur d'acétylation le chlorure d'aluminium qui, avec l'urée et l'anhydride acétique, peut élever le rendement de 19 à 84 0/0.

L'œuvre de M. Böeseken s'étend aux chapitres les plus divers de

la chimie; entre beaucoup de travaux je citerai, par exemple, ses déterminations physiques sur le phosphore blanc, ses combinaisons complexes du manganèse, l'action du soufre sur les sulfones aromatiques, la fixation de l'iode sur les doubles liaisons, ses recherches sur la détermination de l'indice d'iode, sur la caractérisation biochimique de l'acide salicylique, sur la constante cryoscopique du nitrobenzène, sur les effets toxiques de l'alcool méthylique, sur l'action de quelques dérivés du benzène sur le développement du Penicillum glaucum, sur le rôle de la tension superficielle dans l'absorption et sur les membranes de coilodion, sur la sésamine. A première vue disparates, la plupart des questions abordées s'ordonnent, au contraire, régulièrement dans les cadres essentiels de l'œuvre du savant professeur.

On y trouve des études photochimiques sur l'oxydation des alcools, sur la réaction des cétones avec les alcools, qui ne sont pas étrangères à une longue série de mémoires sur l'action des peroxydes : perhydrol et α-dicétones, peroxyde de benzoyle et chloroforme, tétrachlorure de carbone, triéthylméthane, carbures saturés, peracides et composés éthyléniques ou acétyléniques, benzène, phénol, naphtalène, dérivés du furane, pyrogallol en présence de peroxydase, acide peracétique et acides maloniques ou acétiques substitués; ces travaux se rattachent d'autre part aux recherches sur les doubles liaisons et sur les diols.

Le domaine favori de M. le Professeur Böeseken paraît avoir été la stéréochimie. Dès 1898, en étudiant l'action de solutions étendues d'alcali sur l'acide tartrique droit, il observe la formation d'acide inactif précédant la racémisation et en 1931 il revient sur l'asymétrie de l'acide mésotartrique.

Plusieurs mémoires ont été consacrés à la configuration et la stabilité des systèmes cycliques des diacylglyoximeperoxydes. Dans le chapitre des acides gras il a donné la constitution de l'acide éléostéarique de l'huile de bois de Chine, la configuration des acides oléique et élaïdique et de divers acides en C^{18}. Il remettait en honneur dès 1918 la structure tétraédrique des dérivés de la pentaérythrite et faisait abandonner la configuration pyramidale.

L'un des plus beaux chapitres de cette œuvre vraiment immense concerne la détermination de la configuration des combinaisons hydroxylées à l'aide de l'acide borique; la première publication de M. Böeseken sur ce sujet remonte à 1911 et plus de 30 mémoires ont déjà été publiés; la conductibilité électrique, qui lui avait déjà permis de suivre l'hydratation des anhydrides d'acides bibasiques, lui a révélé que l'acide borique peut former des combinaisons complexes avec certaines substances, le bore tétracoordonné devenant le nœud de deux anneaux, d'un borospirane analogue aux spiranes purement carbonés ; la combinaison suppose une position favorable des atomes qui s'unissent au bore, et ceci permet par conséquent de classer les innombrables combinaisons polyhydroxylées.

Les premières de ces combinaisons furent isolées dès 1917 et sont particulièrement stables, puisque l'acide pyrocatéchine borique peut être distillé sans décomposition à l'état sec. Si leur nature

véritable ne fut pas reconnue tout de suite, il appartenait à M. le Professeur Böeseken et à ses élèves d'apporter sur leur constitution le travail décisif : le dédoublement de plusieurs de ces composés en antipodes optiques ; la dissymétrie, qui fut longtemps le privilège de l'atome de carbone, était ainsi étendue à un atome plus léger. Pour apprécier la difficulté de ces recherches, il faut savoir que ces complexes boriques se racémisent presque immédiatement en présence d'eau. L'institut International de Chimie Solvay en souligna tout l'intérêt en chargeant M. le Professeur Böeseken pour le Congrès 1931 d'un rapport sur les spiranes.

A l'admiration que provoque une contribution aussi vaste aux chapitres les plus vivants de la Chimie s'ajoute pour les chimistes français un sentiment particulier. Les travaux du Professeu Böeseken ont paru presque tous dans le *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, publication qui était autrefois entièrement rédigée en français. Maintenant notre langue y voisine avec d'autres, mais M. le Professeur Böeseken continue à publier tous ses mémoires en français et nous avons le plaisir d'y retrouver toute la clarté que l'on veut bien accorder à l'esprit français.

Ses collègues ont fêté l'an dernier son énorme labeur, en un jubilé, témoignage de reconnaissance et d'admiration de ses nombreux disciples.

Son Excellence M. le Ministre des Pays-Bas, M. le Jonkheer Loudon, par sa présence ici, nous apporte un témoignage de la haute estime dans laquelle son pays tient M. le Professeur Böeseken. Nous le remercions aussi pour cette marque de sympathie qu'il veut bien donner en faveur des bonnes relations intellectuelles franco-hollandaises.

Je remercie enfin M. le Doyen de la Faculté des Sciences de sa généreuse hospitalité et je donne la parole à notre éminent collègue.

Le lendemain à 17 heures, à l'Amphithéâtre Nord de la Faculté de Pharmacie, le Professeur Späth, membre de l'Académie des Sciences de Vienne, professeur à la Faculté de Philosophie de l'Université, obtint un vif succès en retraçant à grands traits ses patientes et délicates synthèses d'alcaloïdes, conférence qui paraîtra également dans notre *Bulletin*. M. le Ministre d'Autriche, le Dr Otto Günther nous fit l'honneur d'assister à cet exposé de son compatriote et notre Président esquissa ainsi, devant l'assemblée, l'œuvre déjà considérable du Professeur Späth :

Excellence,
Mesdames, Messieurs,

Pour terminer la série des conférences de notre assemblée annuelle, j'ai le grand plaisir de vous présenter M. le Professeur Späth, membre de l'Académie des Sciences de Vienne, professeur à la Faculté de Philosophie de l'Université de Vienne.

Notre conférencier de ce soir est bien connu des milieux scientifiques. Puis-je rappeler d'un mot qu'il fût le plus brillant élève du Professeur Wegscheider et que c'est une joie pour son vieux Maître

de le voir enseigner à ses côtés. La chaire de Chimie organique de l'Université de Vienne lui fut confiée dès sa 36e année, en même temps qu'il était appelé à la direction de l'un des deux laboratoires de l'Institut Chimique. Ce laboratoire est devenu, depuis lors, l'un des centres renommés de la recherche organique. Ajoutons que M. le Professeur Späth fut appelé par ses collègues au décanat de la Faculté de Philosophie pendant l'année 1932.

Les premières publications du Professeur Späth remontent à 1910-1911. Avec le Professeur Wegscheider, il publie diverses recherches de synthèse organique, notamment sur l'addition des anhydrides d'acides aux aldéhydes et aux cétones, et sur les dérivés de l'aldol et de l'aldéhyde crotonique.

Jusqu'en 1920, il continue à travailler dans ce domaine et, entre ses mains habiles, défilent de nombreuses séries fonctionnelles, excellent prélude à ses fines et délicates recherches sur les alcaloïdes dont il veut bien nous entretenir ce soir.

Il étudie l'action de l'anhydride acétique sur les nitrates métalliques cristallisés qui fournissent des acétates anhydres souvent difficiles à obtenir autrement.

Il publie aux *Monatshefte für Chemie*, revue dont il sera par la suite un des principaux collaborateurs, une brillante étude systématique de la réaction entre organomagnésiens mixtes et alcoylhalogènes. Il obtient suivant les cas, les carbures saturés de duplication, les carbures saturés ou éthyléniques correspondant aux alcoyles mis en œuvre. Il montre également que certains éthers-oxydes sont dédoublés à l'aide des organomagnésiens. Il édifie une nouvelle synthèse des stilbènes et réussit à former les anhydrides des éthers d'ω-glycols à partir des aldéhydes, et indique une méthode de synthèse des aldéhydes au départ de l'éthoxyacétal.

Dans cette période, le Professeur Späth fait même une brève incursion en chimie minérale : il décrit une combinaison du nitrate d'uranyle avec le peroxyde d'azote $(NO^3)^2UO^2.2NO^2$, soluble dans l'eau en dégageant NO^2.

Mais déjà notre savant collègue est attiré vers le chapitre des alcaloïdes. Les progrès rapides de la synthèse incitent certaines écoles à se tourner vers l'étude de la constitution des principes immédiats naturels, et je m'en voudrais de ne pas rappeler dans cet amphithéâtre qui nous abrite, le rôle important joué par les pharmaciens dans l'isolement des espèces chimiques formés dans les êtres vivants.

En 1919, le Professeur Späth commence l'étude de la cytisine, isolée de certaines papilionacées, et après de nombreux insuccès qu'il ne dissimule pas, il arrive à fixer sa constitution par voie synthétique ; parmi les diverses oxyalcoylquinoléines qu'il réussit à édifier, l'oxy-2-diméthyl-2.6-quinoléine est complètement identique à la cytisoline, dérivée de la cytisine. La même année, il montre l'identité de l'aribine retirée d'une rubiacée du Brésil et utilisée par les indigènes pour teindre la laine en rouge et de l'harmane, extraite des graines du Peganum Harmala du Sud de la Russie. Entre temps, il étudie les alcaloïdes de l'anhalonium, variété de cactées, utilisée depuis des siècles comme narcotique : il découvre que

l'anhaline est identique à l'hordénine ; il fixe la constitution de la mezcaiine corroborée par sa synthèse.

Gadamer avait indiqué la constitution de la sinapine, principe de la graine de moutarde noire. Le Professeur Spàth réalise bientôt la synthèse de cette base quaternaire au départ de l'acide triméthyl-gallique. Incidemment, il s'attache à la structure de la laudanine, et il identifie aussi la loturine, isolée de l'écorce de Symplocos Racemosa, à l'aribine et à l'harmane.

Le tryptophane donne, chez le chien, un produit urinaire intéressant, l'acide cynurénique. Les dérivés quinoléiques sont familliers au Professeur Spàth : il ne tarde pas à montrer que ce composé est l'acide oxy-4-quinoléine-carbonique-2, structure toujours corroborée par la synthèse.

Plusieurs autres alcaloïdes de l'anhalonium sont isolés : la pellotine, l'anhalonidine, l'anhalamine, l'anhalonine. Il montre que tous renferment le noyau de la mezcaiine et fixe leurs constitutions.

Ces travaux rapidement rappelés — et je m'en excuse — ont classé le Professeur Spàth parmi les pionniers de l'étude des produits naturels. Sa notoriété s'affirme ; les élèves viennent à lui, nombreux. Depuis la synthèse de l'hordénine en collaboration avec Sobel en 1920 de ce principe que Léger, pharmacien des Hôpitaux de Paris, avait isolé des touraillons d'orge en 1906, j'ai compté les noms d'une soixantaine d'élèves ayant collaboré avec le Maître. Et quelle moisson de découvertes importantes : elles se rapportent à l'éphédrine et la pseudoéphédrine, à la physostigmine, l'oxyacanthine, la ricinine, la galégine, la nicotine, la capsaicine, la chélidonine ; aux alcaloïdes de la racine de colombo, de l'angusture, du Corydalis cava, de l'écorce de Coto, du Jaborandi, de l'opium, du curare, de l'harmala, des strychnées, du quebracho, etc...

Ce sont les récentes acquisitions de cette brillante phalange de chercheurs que M. le Professeur Spàth va nous exposer. Qu'il me soit permis de le remercier pour nous présenter cette synthèse des synthèses.

Je remercie son Excellence M. le Ministre d'Autriche, le Dr Otto Günther, qui nous fait le grand honneur, malgré les occupations de sa lourde charge, d'assister à la conférence de son compatriote. Par sa présence ici, il montre tout l'intérêt qu'il attache aux bonnes relations intellectuelles entre nos deux pays.

Et après avoir remercié également M. le Doyen de la Faculté de Pharmacie pour sa généreuse hospitalité, je donne la parole à notre distingué conférencier.

Le banquet

Cette année, la Société de Chimie Physique s'était jointe à la Société de Chimie Biologique et à la Société Chimique de France pour fêter nos collègues étrangers.

Le banquet fut servi dans les salons George V, 45, rue Pierre-Charron, le samedi 17 juin à 20 heures. Y assistaient :

Mlle P. Amagat, M. Arditti, M. le Prof. H. E. Armstrong, M. Octave

Bailly, M. Baranger, M. le Prof. agrégé Bedel, M. Beller, Mlle Benoit, M. le Dr Béraut, M. Bernier, M. le Prof. Gabriel Bertrand, M. Bendet, Mlle Dinah Biquard, M. le Prof. J. Böeseken, Mme Böeseken Me Boudler, M. Bourdon, M. le Dr Bourguignon, Mme Bourguignon, Mlle Breugnot, M. Pierre Bruneau, M. le Directeur J. Cavalier, M. Champetier, M. Chapiro, M. Charonnat, M. Clément, M. Colombet, M. Pierre Contamin, M. le Prof. Copaux, M. le Prof. A. Damiens, M. le Prof. agrégé Delaby, M. le Prof. Marcel Delépine, M. le Prof. René Dubrisay, M. le Prof. Charles Dufraisse, M. Emschwiller, M. le Prof. René Fabre, M. le Prof. Fierz-David, M. Daniel Florentin, M. le Dr Fouché, M. Ernest Fourneau, Mlle Marie-Thérèse François, M. le Prof. Freundler, M. Gion, Mme Gion, M. André Girard, M. Pierre Girard, Mlle Grandperrin, Mlle Grenier, M. Grillot, M. le Prof. Grosmann, Mme Guaisnet, M. le Dr Otto Günther, Ministre d'Autriche, M. Hofmann, M. Huchet, M. Janot, M. Kahane, Mme Kahane, M. Jean de Laire, M. le Prof. Launoy, Président de la Société de Chimie Biologique, M. le Prof. Paul Lebeau, M. Lefol, Mlle Jeanne Lévy, M. Lormand, M. Lorthiois, M. Maderni, M. Charles Marie, M. le Prof. R. Marquis, M. Martinet, Mme Martinet, M. le Président C. Matignon, M. le Prof. André Mayer, M. G. Méker, Mlle Jeanne Moiroud, Sir Robert Mond, Lady Mond, Mlle Montagne, M. Pierre Montagne, M. le Prof. G. T. Morgan, Président de la Chemical Society, M. le Chanoine Palfray, M. Penau, M. le Prof. Jean Perrin, Président de la Société de Chimie Physique, M. H. Pied, Sir W. J. Pope, M. Camille Poulenc, M. Ch. Priestley, Lady Priestley, Mme le Prof. Ramart, M. C. Rivière, Mme Rivière, M. Rothstein, M. Sandulesco, M. le Prof. agrégé Sannié, Mme Sontag, Mlle Denise Sontag, M. le Prof. E. Späth, Mme Späth, M. E. Star Busmanu, Secrétaire de la Légation des Pays-Bas, M. le Dr Thépenier, M. Thesmar, M. le Prof. Tiffeneau, M. le Prof. agrégé Velluz, M. le Prof. André Wahl, M. Henri Wahl, M. A. Yeames, Secrétaire de l'Ambassade de Grande-Bretagne.

Au dessert, M. le Président Matignon, remercia nos hôtes et donna un aperçu de la vie de notre Société pendant l'année écoulée ;

« La célébration du bicentenaire de la naissance de Joseph Priestley par la Société Chimique de France, en communion de pensées et de sentiments avec la Royal Society, avec la Chemical Society, avec l'American Chemical Society, qui ont, elles aussi, magnifié l'œuvre du chimiste anglais, ainsi que les deux brillantes conférences données par M. le Professeur Böeseken de la Technische Hoogeshool de Delft, et par M. le Professeur Späth, de l'Université de Vienne, ont donné à notre assemblée de cette année un éclat tout particulier.

Je souhaite la bienvenue à Son Excellence le Ministre de la Légation d'Autriche, M. le Dr Otto Günther, nous sommes d'autant plus sensible à l'honneur qu'il nous fait, qu'accrédité seulement depuis quelques jours, il remplit ici l'un des premiers actes de sa haute fonctiou. Je souhaite la même bienvenue à M. l'Attaché d'Ambassade de Grande-Bretagne, à M. le Secrétaire de la Légation des Pays-Bas, délégués par leurs Excellences Lord Tyrrell et M. Junkheer Loudon, dont nous regrettons vivement l'absence.

La science, comme l'esprit de vérité, plane au-dessus du chaos des agitations humaines, elle est entre les hommes l'agent d'union sûr, permanent et indiscuté. Votre présence ici, Excellence, et MM. les Attachés, atteste votre compréhension de ce rôle élevé de la Science et l'intérêt que vous attachez aux bonnes relations entre vos savants et les nôtres. Soyez-en profondément remerciés.

Nous devons une gratitude toute spéciale aux descendants, en ligne directe ou collatérale du grand savant britannique, qui, en répondant à notre invitatiou, ont donné à la cérémonie du souvenir de leur ancêtre, un des principaux attraits et une irradiation que nous n'osions espérer.

J'adresse mes respectueux hommages à Lady Priestley, veuve de Sir Arthur Priestley. Orateur d'un grand talent, membre du Parlement britannique pendant plus de trente ans, Sir Arthur unissait en lui les vertus de son ancêtre, amour de la liberté, attachement à notre pays.

M. Hilaire Belloc, représentant la 4e génération issue en ligne directe de Joseph Priestley, nous a dit ses regrets de ne pouvoir être avec nous ce soir. Il est comme son trisaïeul, un encyclopédiste : romancier, historien, critique, journaliste, poète, écrivain militaire, homme politique et parlementaire; il a publié plus de 50 volumes. Il est en Angleterre le défenseur autorisé de la civilisation latine et de l'entente avec notre pays. Ce descendant de Joseph Priestley qui combattit sans cesse pour la défense de l'unitarisme, est aussi le chef respecté en Grande Bretagne de la minorité catholique. La famille Priestley reste ainsi fidèle à cet esprit de liberté et d'indépendance, dont la défense sans trêve ni merci fut la préoccupation de leur ancêtre.

J'unis dans les mêmes sentiments Mme Contamin, née Priestley, représentée ici par son fils, M. Pierre Contamin. Sa sœur, Mme la Générale Regnault, retenue loin de Paris, n'a pu répondre à notre invitation, ainsi que M. Charles Priestley; arrière petite nièce et neveu du chimiste, ils représentent une branche devenue française issue du frère cadet de Joseph Priestley. Leurs noms, Mesdames et Messieurs, appartiennent à notre histoire contemporaine : Contamin, décédé en 1893, fut l'ingénieur réputé, professeur à l'Ecole Centrale, qui conçut la Galerie des Machines de l'Exposition de 1889, une conception qui fit époque dans l'histoire de la construction métallique, par les principes nouveaux dont elle fut la première application et qui sont aujourd'hui à la base de toute la construction moderne.

Le général Regnault, l'un des acteurs de la grande guerre, commanda un corps d'armée dans les Balkans sous les ordres du général Sarrail et fut l'exécuteur de la déposition du roi Constantin. M. Charles Priestley, leur cousin, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, lui aussi ancien combattant, est un initiateur dans l'appareillage électrique. C'est à lui que l'on doit, en particulier, la suppression des courants parasites dûs au rail de retour des chemins de fer électriques par l'établissement délicat d'une canalisation de retour mise en œuvre pour la première fois dans l'installation du Nord-Sud.

Vous le voyez, Mesdames et Messieurs, l'esprit d'invention et de création manifesté si brillamment dans l'œuvre scientifique de Joseph Priestley, nous le retrouvons avec les mêmes caractères dans l'œuvre de ses héritiers.

J'exprime toute notre reconnaissance à tous ces descendants de la famille du grand humanitaire, dont l'Assemblée Législative fit notre concitoyen et que deux départements français choisirent pour leur représentant à la Convention Nationale, à ces descendants, dis-je, qui ont maintenu dans la famille cet attachement et ce dévouement à notre pays, dont Joseph Priestley donna tant de preuves, au point d'être accusé par ses ennemis d'en être l'agent secret.

Nous avons beaucoup d'obligation à nos collègues et amis les savants anglais qui n'ont pas hésité à traverser le détroit pour se joindre à nous. Je suis particulièrement heureux de saluer M. le professeur G. T. Morgan, Président de la Chemical Society, qui dirige l'un des laboratoires les plus féconds de ce magnifique organisme de recherches scientifiques que constitue le laboratoire national de Teddington. Vos travaux si variés et si multiples, mon cher Président, dans tous les domaines de la Chimie organique, et même de la Chimie minérale, coordination, matières colorantes, pouvoir bactéricide, applications industrielles, etc. suffiraient à eux seuls pour alimenter le journal de votre Chemical Society.

M. le professeur Sir William Pope, notre confrère de l'Académie des Sciences, qui retrouve ici de nombreux amis. Lorsque nous l'avons prié de venir présider la séance de jeudi dernier, il nous a télégraphié une réponse qui traduit ses sentiments : très honoré, accepte avec plaisir.

M. le professeur Armstrong, le vénéré et sympathique doyen de la Chimie anglaise théorique et appliquée qui porte allègrement le poids des années et qui lui aussi répond toujours présent lorsque nous faisons appel à son amitié.

Sir Robert Mond, le créateur au Canada de la plus importante industrie du nickel, qui a su maintenir à un niveau élevé l'héritage d'un des grands noms de l'industrie chimique.

Qu'il me permette de lui rappeler ici sa générosité, c'est une façon de lui exprimer ma reconnaissance personnelle, non seulement pour les laboratoires des universités anglaises, mais encore pour certains laboratoires français. J'associe dans un même sentiment de respectueux hommage Lady Mond, qui fait rayonner dans les milieux londoniens la grâce de la femme française.

Notre exposition rétrospective a été fort appréciée, le succès en revient surtout à M. Julien Cain, administrateur général de la Bibliothèque Nationale, à M. de la Roncière, conservateur à la même bibliothèque, à notre confrère M. Gabriel Bertrand, ainsi qu'à ses collaborateurs, MM. de Saint-Rat et Jeantet, qui en ont été les réalisateurs. A tous je renouvelle mon remerciement.

Il me reste à exprimer tous nos devoirs à nos éminents conférenciers ; M. le professeur Böeseken nous a montré comment un phénomène en apparence bien secondaire, la variation de conductibilité d'une solution d'acide borique par la présence d'un alcool était

devenu, entre les mains de l'habile physicochimiste qu'il s'est montré, une méthode simple, féconde, d'un caractère absolument général pour établir la configuration des alcools et de toutes les molécules hydroxylées. Vos confrères de l'Académie des Sciences des Pays-Bas, vos collègues des Universités et des Ecoles techniques ont rendu justice à vos mérites en célébrant récemment votre Jubilé ; la Société chimique de France a tenu à s'associer à vos amis et admirateurs et nous n'avons pas oublié en quels termes amicaux et touchants vous nous avez accusé réception de notre adresse.

Aujourd'hui, M. le Professeur Spâth, membre de l'Académie des Sciences de Vienne, le maître actuel de la chimie des alcaloïdes, nous a exposé quelques-uns de ses nombreux travaux qui, depuis 1919, n'ont cessé d'accroître ce domaine des principes immédiats naturels, par l'apport d'espèces nouvelles, par l'établissement de la constitution définitive d'alcaloïdes connus et comme conséquence par la réalisation de la synthèse d'un grand nombre de ces principes. Vous avez ainsi fait participer aux bénéfices de la synthèse l'un des chapitres les plus anciens et les plus importants de la chimie organique ; la résistance qu'il a manifesté pendant tant d'années à cette synthèse démontre de la façon la plus évidente la difficulté des problèmes dont vous triomphez chaque jour ainsi que l'importance de votre œuvre,

Que Mmes Bōeseken et Spâth nous permettent de les associer à leurs maris en les portant à l'honneur. Vous êtes, Mesdames, les premières collaboratrices de leurs travaux en apportant dans leurs foyers le calme et l'affection.

Il est de tradition à la Société chimique de remettre à nos conférenciers un modeste souvenir en témoignage de notre gratitude ; c'est avec plaisir que nous vous offrons une médaille frappée à l'effigie de Lavoisier, lors du cinquantenaire de notre Société. Le nombre limité des frappes lui confère au moins le mérite de la rareté.

Mesdames et Messieurs,

A notre banquet comme à la Société Chimique et à la Société de Chimie Biologique, se sont joints cette année les membres de la Société de Chimie-Physique qui fêteront cette année même leur 25e anniversaire. En leur souhaitant la bienvenue, je salue avec joie cette heureuse innovation qui rapproche des chercheurs dont les domaines s'enchevêtrent et dont les méthodes de travail sont souvent voisines.

Notre réunion commune comporte de ce fait trois présidents, le président de la Société Chimique auquel l'ancienneté de la Société donne le privilège de l'âge, le président de la Société de Chimie Biologique et le président de la Société de Chimie Physique.

C'est une tradition de jeter un regard sur le chemin parcouru pendant l'année écoulée pour faire en quelque sorte le point sur l'état actuel de la Société.

Notre Secrétaire général a abandonné ses fonctions pour des

raisons de santé, c'est là un événement d'importance pour notre association. M. Fourneau a occupé le Secrétariat général au cours de treize années consécutives, il a donc géré effectivement la Société chimique pendant une durée qui représente près du cinquième de son existence, et cette gestion, il l'a assurée au lendemain de la guerre, pendant la période la plus difficile qu'elle eût à traverser et à une époque où la tâche de secrétaire devenait chaque jour plus étendue et plus lourde par suite du développement de la recherche scientifique et de la multiplication des relations entre savants et sociétés.

C'est vous dire, Mesdames et Messieurs, toute la reconnaissance que lui doit notre groupement scientifique, reconnaissance que je suis heureux de lui renouveler publiquement aujourd'hui au nom de la Chimie française, bénéficiaire de son activité et de son dévouement désintéressé.

Votre nom, mon cher Collègue et Ami, reste pour toujours associé à l'histoire de la Société chimique de France ; qu'il me soit permis, en formant les vœux les plus pressants pour le rétablissement de votre santé, de rendre hommage à votre sens de l'intérêt général et à l'esprit de bonne entente qui vous ont toujours animé, à votre souci de la justice, à votre constante préoccupation de ne pas oublier les services rendus, enfin à la sensibilité de votre cœur; tous nos membres du Conseil ont apprécié ces qualités, c'est pourquoi ils ont voulu se grouper autour de vous lors de votre départ et vous offrir un témoignage de leur amitié.

M. Fourneau ne nous a pas quittés sans préparer sa succession. Notre nouveau Secrétaire général, le sympathique et très dévoué M. Delaby, a conquis de suite l'estime et l'affection de tous, nous lui souhaitons de tout cœur la bienvenue. La bonne ordonnance du banquet de ce soir nous démontre, je puis dire par expérience, ses qualités d'organisateur. J'associe à son nom celui de son collaborateur et ami M. Charonnat.

Au mois de décembre dernier, les membres et anciens membres du Conseil s'étaient également réunis dans un dîner pour remettre un souvenir à nos anciens Présidents, MM. les professeurs Urbain et Delépine et à notre ancien rédacteur en chef, M. Marquis. Ils avaient voulu manifester ainsi nos obligations envers M. le professeur Urbain qui organisa ces conférences sur la notion si complexe et si diverse de la valence, conférences dont il trouva lui-même les conclusions en nous exposant ses vues personnelles sur cette importante question, envers M. Delépine qui eut la lourde charge de régler la succession si compliquée de notre donateur Achille Le Bel, enfin envers M. Marquis, auquel nous devons la rédaction de près de 40 volumes de notre collection et qui pendant douze ans a mis à la disposition du Conseil son jugement sûr et son esprit critique de bon aloi. J'ai voulu, mes chers Collègues, rappeler ce soir toutes les dettes que nous avons contractées vis-à-vis de vous.

Chaque année nous apporte ses deuils, c'est la loi implacable de la vie. La Société chimique a été particulièrement éprouvée pendant l'année écoulée ; elle a perdu deux de ses membres d'honneur, les

professeurs Mourelo de Madrid et Boedtker d'Oslo, c'étaient tons deux des savants de mérite et de plus de très grands amis de notre pays. Le professeur Mourelo, de l'Ecole supérieure des Arts industriels était commandeur de la Légion d'honneur. Il avait fondé la jeune et vivante Société espagnole de Physique et de Chimie et il en était le Président d'Honneur; sa culture générale, son éducation et son sens artistique que n'ont pas oubliés ceux qui ont eu le plaisir de visiter avec lui le Prado et l'Escurlal, son amabilité et sa grande bonté en avaient fait, en quelque sorte, l'agent de liaison entre la science espagnole et la science étrangère. Je me souviens, avec émotion, des lettres pleines de sympathie et d'espoir qu'il m'adressait pendant la dnre période de la guerre.

Le professeur Boedtker avait fait de notre pays sa seconde patrie, il ne comptait ici que des amis; chaque année, ses examens terminés, il nous arrivait toujours aussi jeune de caractère que d'allure, heureux de reprendre contact avec les boulevards. Ancien élève de Friedel, nous avions regretté son absence au centenaire de la naissance de son maître. « Je suis malheureusement souffrant, écrivait-il, et si cela doit durer je ne viendrai pas en France cette année à mon grand regret. » Nous ne pensions pas alors que cette maladie devait l'emporter. Sa nièce, qui fût mon élève, m'écrivait en m'annonçant son décès : « A travers toutes ses souffrances, mon oncle conserva toute sa noblesse et son amabilité, sa force d'âme et de caractère. Ses nombreux amis ont paré sa chambre de fleurs pendant tout le cours de sa maladie. »

Le souvenir de nos deux amis restera vivant à la Société chimique.

Parmi nos membres décédés, j'ai le devoir de rappeler à votre souvenir, Bémont, de Forcrand, Pascalis, Pélabon, Sisley, Villiers, Zaiesky. Bémont a consacré toute une vie de dévouement à ses élèves de l'École de Physique et de Chimie; son nom restera attaché à la découverte du radium. De Forcrand laisse une œuvre thermochimique considérable, œuvre de haute précision et de belle conscience scientifique. Pascalis, un de nos anciens présidents, président également du Syndicat des Produits chimiques et de l'Union des Industries chimiques, mit à la disposition de la Société un dévouement inlassable pendant une période assez critique de notre existence; il avait conquis le respect et l'admiration de tous par un esprit profondément juste et impartial. Pélabon, ancien élève de Duhem, bien connu par l'étude soignée de nombreux équilibres. Sisley, spécialiste réputé de la teinturerie lyonnaise, doublé d'un administrateur, appelé par ses qualités à la présidence du conseil d'administration des Etablissements Poirier. Villiers, ancien élève de Berthelot, forma à l'analyse plusieurs générations de pharmaciens. Zalesky, professeur de Chimie pharmaceutique à Varsovie et ancien doyen de la Faculté de Pharmacie, fit d'importantes recherches sur des corps d'une étude difficile, les pigments sanguins.

Aux familles éprouvées de nos regrettés confrères, je renouvelle l'expression de nos condoléances attristées.

Je dois également un souvenir à notre bibliothécaire, Duval, décédé l'hiver dernier; en assistant à ses obsèques extrêmement

modestes, j'éprouvais le regret que la Science, créatrice indirecte de richesses, ne place pas la Société chimique dans une situation matérielle lui permettant d'honorer un de ses vieux serviteurs par une cérémonie funèbre en rapport avec les services rendus. Il faudra certes beaucoup de révolutions ou plutôt d'évolutions pour que la Science occupe dans la Société moderne la place à laquelle elle paraît avoir légitimement droit.

La Société chimique dispose cependant de deux prix, bien modestes il est vrai, destinés à encourager les jeunes chimistes qui viennent combler les vides laissés par leurs aînés. Elle a attribué cette année le prix Adrian à Mlle Sontag, élève de M. l'Abbé Palfray et le prix Ancel à M. Montagne, élève de M. Jolibois. Je leur adresse nos bien vives félicitations avec nos vœux de succès dans leurs futures recherches.

Je signale l'élection à l'Académie de Médecine de M. Bougault, le sympathique professeur de la Faculté de Pharmacie. La Société chimique, comme ses nombreux amis, se réjouissent avec lui de cette distinction méritée.

Mesdames et Messieurs.

Les conférences données à nos membres sur des sujets d'actualité sont maintenant devenues une tradition.

MM. Prettre et Rémy-Genneté nous ont exposé le premier, la chimie du rhénium, ce nouvel élément mieux connu que ne le sont des éléments anciens comme le niobium, le second, l'ensemble des recherches effectuées pour caractériser l'élément 87 M. Rémy-Genneté a apporté dans l'examen de ces études physico-chimiques fort délicates, l'esprit critique d'un chimiste expérimenté.

M. Dufraisse nous a donné une belle vue d'ensemble de ses recherches originales sur les rubènes commencées avec Charles Moureu et continuées avec de nombreux collaborateurs : ces corps organiques, qui possèdent la très curieuse propriété de fixer l'oxygène sous une forme réversible, établissent un parallèle avec les pigments respiratoires, fort instructif pour la compréhension du mécanisme chimique respiratoire.

M. Jean Perrin, dans une brillante conférence où il a mis en œuvre ses qualités rares de clarté et d'exposition, a rendu compréhensible à tous, le développement donné par lui à la notion de molécule activée, introduite par Arrhénius, développement qui rend accessible à l'expérience la loi de cette activation et qui permet de pénétrer quantitativement dans l'étude des phénomènes photochimiques, de la catalyse et de maintes autres réactions, dont le mécanisme nous échappait et qu'il a fait ainsi sortir du domaine de l'empirisme.

L'ajournement de la conférence de M. Perrin nous a valu une autre conférence fort applaudie de M. le Professeur Urbain qui accepta au pied levé de prendre sa place. Il a donné une théorie générale des valences applicable aussi bien aux composés minéraux qu'aux composés organiques et qui se concilie avec les doctrines des électro-

chimistes et des électronistes. Au début, M. Urbain nous avait annoncé que M. Perrin n'était pas remplaçable, il a dans sa conférence effectué un élégant phénomène de substitution, et quand il y a substitution, c'est un point sur lequel il avait lui-même insisté, il y a toujours égalité de valence.

Enfin tout récemment M. Martin nous a fort intéressé, par une conférence bien présentée sur les récents progrès réalisés dans la fabrication des matières colorantes, dans leur application à la teinture et surtout à l'impression. La Chimie des matières colorantes, ce vieux chapitre de la Chimie appliquée, continue à progresser et à se renouveler avec une vitalité qui ne se ralentit pas. M. Martin nous en apporte les preuves les plus convaincantes. Je veux croire que les membres de la Société Chimique apprécieront nos efforts, nous avons voulu leur donner satisfaction en répondant à leurs désirs.

La vérité scientifique, nous le savons tous par expérience, ne sort pas sans difficulté du puits où la logeaient fort judicieusement les Anciens, la vérité juridique exige encore une poigne beaucoup plus énergique pour la dégager de l'ombre. La succession Le Bel nous avait légué une concierge de la fondation, possesseur d'automobile et d'une ferme importante en province, qui se désintéressait par trop de ses fonctions : de là, la nécessité de la remplacer. Le cas était simple et cependant en faisant appel à toutes les subtilités juridiques, en intéressant à sa cause quelques personnalités, elle a opposé à la Société Chimique une résistance dont nous n'avons pu triompher qu'en faisant appel au concours bienveillant du Secrétaire Général du Préfet de Police, du Maire de l'arrondissement, du Conseil Municipal du quartier, du Commissaire de Police divisionnaire, du commissaire ordinaire, du Président des Anciens Combattants, de nos amis les sénateurs Assier et Charabot auxquels nous avons imposé des démarches pressantes auprès du Garde des Sceaux, et cependant le succès de notre juste cause eût encore sans doute longtemps différé si nous n'avions rencontré chez un parent de M. Freundler, M. Bourdon, juge au Tribunal de la Seine, le concours le plus dévoué : il voulut bien suivre au Parquet la marche des opérations, tandis que Me Boudier, notre avocat, conseillait et dirigeait les opérations elles-mêmes, avec sa compétence et toute son ardeur juvénile. Je remercie profondément M. Philippe Bourdon, juge au Tribunal de la Seine et j'associe à ces remerciements son père M. Emile Bourdon, conseiller Honoraire à la Cour de Cassation. C'est grâce à leur efficace intervention que nous avons obtenu eu trois semaines, du Conseil d'Etat, l'autorisation d'acceptation du legs Le Bel. Je confère d'autre part à Me Boudier le titre officiel d'avocat honoraire de la Société chimique, je dis honoraire parce que je veux espérer que la Société n'aura plus à intenter d'action judiciaire ; mais je le recommande chaleureusement à nos membres : ils ne sauraient trouver, le cas échéant, un conseil ou un défenseur plus compétent et plus zélé.

Je ne dois pas oublier le Directeur de la Fondation. M. Freundler, c'est à lui qu'ont incombé tous les soucis, soucis qui ont été je puis dire en raison directe de l'intérêt qu'il porte à la Fondation.

Et puisque j'ai prononcé son nom, j'ai l'obligation de commettre à son sujet une indiscrétion. Non seulement M. Freundler n'a pas accepté les émoluments fixés par Le Bel pour le Directeur, mais encore, sous prétexte qu'il occupe quelques chambres à la Fondation, circonstance heureuse qui assure sa présence constante à la maison, il verse au budget de la Fondation une somme hors de proportion avec la valeur du loyer. Je n'ai pas besoin d'ajouter, car l'anonymat est le caractère des actes sincèrement désintéressés, que j'ai pris connaissance de cette libéralité grâce à une circonstance toute fortuite.

La situation financière de la Société ne peut échapper à la loi commune ; nous avons adapté comme toujours notre Bulletin à nos ressources ; son importance traduit l'état de notre situation. Si cette année le nombre de nos extraits n'a pas sensiblement diminué, nous le devons à deux nouvelles subventions, l'une de 22.000 francs qui nous a été accordée par le Conseil de la Caisse des Recherches scientifiques. Que M. le Directeur de l'Enseignement supérieur reçoive un double remerciement, pour cette subvention et pour sa présence parmi nous ce soir; ses grandes qualités d'administrateur n'ont pas éteint en lui l'âme du chimiste.

La deuxième recette extraordinaire de 25.000 francs nous a été attribuée par la classe des Industries chimiques de l'Exposition coloniale à l'instigation de son Président M. Camille Poulenc, notre ancien Président et la Providence de la Société chimique.

Pour étendre notre documentation sans surcharger notre budget nous avons, avec la Société du Journal de Physique, réalisé un accord pour publier en commun un Bulletin de documentation analytique dans le format in-4° généralement admis par les grandes revues scientifiques, format qui nous permettra sans doute, dans un avenir prochain, de généraliser ce travail de concentration. Aussi à partir de 1934 nos extraits paraîtront sous un format différent de celui des mémoires. J'ajoute qu'il a suffi de poser ce problème d'intérêt général à nos deux Sociétés également dévouées à la science pour qu'il soit rapidement résolu.

Je qualifiais tout à l'heure M. Camille Poulenc de Providence de notre Société, je soumets à votre verdict la justesse de mon expression. M. Poulenc a eu l'idée généreuse et féconde d'utiliser le format agrandi de nos extraits pour faire attribuer à notre Société, sous la forme de publicité, des subventions par les Sociétés des Industries chimiques; de plus il s'est fait le propre réalisateur de son idée et c'est lui-même qui nous apporte les noms des souscripteurs, après les avoir conquis par sa loi ardente dans la Science et par son souci de la vitalité de la Chimie française. Vos applaudissements me dispensent de chercher des formules de remerciements en rapport avec les services que notre cher ancien Président nous a rendus.

Sans insister sur cette souscription actuellement en cours, je ne puis cependant me dispenser d'exprimer dès maintenant notre toute spéciale gratitude à nos souscripteurs d'aujourd'hui et de demain; leur geste de solidarité dans une période aussi critique pour l'industrie, prend une valeur sur laquelle je ne saurais trop appeler votre attention. Nous répondrons, Messieurs, à cet acte qui

traduit leur compréhension du rôle de la recherche scientifique, par un redoublement d'activité et par une augmentation de notre production.

Je salue spécialement tous les représentants de l'industrie qui sont avec nous ce soir ; par leur présence assidue à nos réunions, et je ne crois pas dénaturer leur pensée, ils manifestent ainsi leur foi dans l'expérience comme base de tous les progrès de l'industrie.

Plus d'un siècle et demi après Lavoisier et dans le pays même de Lavoisier, plus de six siècles après Roger Bacon qui place, ce sont ses propres termes, l' « expérience au plus haut degré possible dans l'échelle des connaissances humaines », la valeur de la recherche scientifique est encore souvent méconnue, même dans certains milieux industriels.

La métallurgie, elle aussi, est une industrie chimique. Si les méthodes les plus délicates de la Science ont été appliquées à l'étude des aciers spéciaux, par contre les procédés d'élaboration des fers et aciers sont réalisés dans des opérations qui, entre les mains de chimistes éduqués par le travail méthodique et approfondi de la recherche délicate, pourraient être améliorées et conduire, j'en suis convaincu, à des produits plus purs et par suite plus homogènes. Je n'en veux citer qu'un exemple. Il a suffi à un nouveau venu dans la métallurgie de préparer avec soin certains aciers spéciaux pour alléger nos bateaux en construction et procurer ainsi un gain de vitesse dont l'équivalent, avec les aciers habituels, se traduirait par la nécessité d'une augmentation de puissance considérable.

En ce moment même une lutte s'engage entre les métaux ferreux et les alliages légers, ces derniers avec leurs caractéristiques mécaniques considérablement améliorées tendent à se substituer progressivement au fer et à l'acier ; c'est ainsi qu'on envisage dès maintenant l'emploi des métaux légers dans la construction des roues de wagons et de locomotives, dans celle des navires ; ils présentent non seulement l'avantage de la légèreté, mais encore celui d'une résistance plus grande à la corrosion. Cette qualité est d'une portée insoupçonnée.

Dans cette rivalité le succès est assuré aux producteurs qui baseront leur fabrication sur la recherche expérimentale et non sur la confiance dans la puissance acquise. Les artifices qui dérivent de cette puissance ne peuvent être que momentanés, ils doivent fatalement s'évanouir devant les progrès certains déduits des recherches du laboratoire.

Non seulement la recherche scientifique n'est pas suffisamment mise à contribution, mais les conséquences journalières de ces recherches n'atteignent le plus souvent que très lentement les milieux intéressés à les suivre dans leur développement. Par exemple, les économistes basent le plus souvent leur raisonnement sur des faits industriels anciens, ils ignorent certainement par exemple, la lutte dont je vous entretenais à l'instant, mais alors comment peuvent-ils prévoir les événements économiques de demain, si ils ignorent les tendances et l'évolution des problèmes industriels qui conditionnent elles-mêmes les tendances et l'évolu-

tion économique? Est-ce que la première chaire dans les Ecoles qui éduquent les futurs économistes ne devrait pas être la chaire de l'Evolution industrielle? Et ma suggestion, j'en suis convaincu, pourrait s'étendre à beaucoup d'autres milieux.

L'examen approfondi des faits provoqués par l'expérience et de leur répercussion dans la pratique, voilà les éléments de tout progrès, leur connaissance approfondie et par suite celle de leur évolution, à tout instant, est indispensable, tout au moins dans une certaine mesure à tous ceux qui ont la prétention de conduire et de diriger, car toute prévision d'avenir dépend de la marche actuelle des phénomènes matériels, les mathématiciens diraient, avec plus de précision, de leur dérivée.

Je m'excuse, Mesdames et Messieurs, de cette longue digression, elle m'aura du moins procuré l'occasion de proclamer notre foi commune dans l'expérience et dans l'étude des faits, foi qui s'appuie sur l'histoire de tous les efforts qui, dans la suite des temps, ont accumulé cette somme de connaissances que nous appelons la Science.

Je lève mon verre en l'honneur de nos aimables hôtes, Son Excellence M. le Ministre d'Autriche, MM. les secrétaires d'Ambassade de Grande-Bretagne et des Pays-Bas, en l'honneur des représentants de la famille Priestley, de nos distingués confrères MM. les professeurs Böeseken et Späth, des représentants de la Chimie anglaise, MM. les professeurs Armstrong, Sir William Pope et G. T. Morgan et de Sir Robert Mond.

M. Jean Perrin, Président de la Société de Chimie Physique, que ses collègues ont mis à leur tête en cette année du 25e anniversaire de la Société comme à la fondation, joint ses remerciements à ceux de M. Matignon et célèbre la recherche scientifique créatrice de richesse.

M. Launoy, Président de la Société de Chimie Biologique, porta ensuite le toast suivant :

J'ai l'agréable mission, M. le Président de la Société Chimique de France, de vous présenter l'expression de la respectueuse affection des 1500 membres de la Société de Chimie Biologique. Nous savons l'action continue réalisée par la Société Chimique de France en faveur de la Science chimique, dont vous êtes l'un des représentants illustres. Nous savons que le professeur Matignon compte parmi les plus actives de ces hautes personnalités scientifiques qui se plaisent à éclairer, aplanir le chemin des jeunes chercheurs. Convaincu nous-même depuis longtemps de la valeur perfective de l'effort personnel, nous aimons d'autant plus ceux qui comme vous savent encourager et faciliter la besogne d'autrui.

Je ne puis m'empêcher également de vous dire combien vous nous avez ému jeudi dernier, au cours de l'admirable panégyrique que vous avez prononcé de Priestley. Déjà vous fûtes longuement acclamé. Dans l'intimité de ce dîner, entendez l'écho de nôtre enthousiasme.

M. le Président de la Société de Chimie Physique, votre nom

plane très au-dessus de nos vagues humanités, dans le cosmos où s'entre-choquent les électrons. Les membres de la Société de Chimie Biologique admirent depuis longtemps votre œuvre, ils en sont fiers. De leur fierté, qui est celle de toute la France savante, disons de la France tout court, je vous fais part.

M. Charles Priestley, vous êtes l'héritier d'un grand nom, nom de précurseur, nom de savant, nom de penseur. Parce qu'il a souffert de son amour pour la liberté, votre ancêtre est cher à tous les cœurs français. Il a par sa vie réalisé notre devise « Vivre libre dans un pays libre » et nous lui savons aussi gré de cela.

Messieurs les Professeurs, nos chers collègues étrangers, les applaudissements nourris et prolongés de ceux qui vous ont entendu à la Sorbonne et à la Faculté de Pharmacie, vous ont exprimé bruyamment notre joie de vous avoir entendu. Nul doute que les conférences faites par vous ne portent leurs fruits. Recevez-en les hommages respectueux de la Société de Chimie Biologique.

Mon cher Secrétaire général, je serais vraiment un monstre d'ingratitude, si je ne me faisais le truchement de tous les convives de ce banquet et si j'omettais de reconnaître en vous, parmi tant d'autres qualités, celles d'un parfait amphytrion. Soyez donc félicité sans réserve et remercié.

Mesdames, Messieurs,

Voici terminées ces journées scientifiques, voici terminé ce banquet. A l'époque de Socrate, quand des amis se réunissaient pour banqueter, à la fin du festin, on faisait entrer les joueuses de flûte et les danseuses. Platon et Xénophon nous racontent, que très rapidement, on avait assez des accords et des mouvements rythmiques de ces artistes. On les renvoyait alors chez les femmes et les amis réunis se livraient aux joies de la dialectique sur un sujet choisi. Si je vous conviais à présenter l'un après l'autre, dans cette assemblée, votre opinion sur l' « amour », nul doute que nous ne soyons capables d'ajouter un chapitre au banquet de Platon ; mais le sujet est scabreux..., gardons-nous-en.

Permettez-moi de vous poser la question suivante : Je me suis parfois demandé et je vous le demande, pourquoi les hommes, quand ils sont en joie ou bien quand ils désirent manifester leur sympathie, leur respect, leur admiration à l'un des leurs, éprouvent-ils le besoin de s'assembler autour d'une table, bien servie s'il se peut, je veux dire bien ravitaillée selon les procédés Delaby ? A cela, que répondre ?

La coutume des banquets est vieille comme le monde. Elle correspond à quelque chose de très intime en nous. Il est bien curieux ce plaisir de l'union, dans l'égalité des sensations gustatives, et la plénitude cardio-vasculaire, que procurent : sauces précieuses et vins glorieux ! Quel obscur mais puissant instinct nous mène en ces repas pris en commun, où tout est meilleur, parce que nous faisons partie d'un tout, d'une masse, d'une collectivité. Par quel

mystère, l'esprit le plus anarchique d'entre les esprits, consent-il sans peine à ces manifestations grégaires? Comment nier que de puissantes hérédités, acquises en des époques troglodytiques, entrent en jeu pour assurer le succès de ces agapes. L'attrait du péché de gourmandise, oui, certes, mais si peu... et je ne ferai pas l'honneur à l'appât de mets exceptionnels, susceptibles de revigorer les tonus en baisse, de le compter pour cause efficiente.

D'ailleurs, ce ne sont pas les données matérielles, matérialistes devrais-je dire, du problème que je vous soumets, dont l'observation est intéressante. Ce sont les états mentaux qu'elle suppose, qu'elle révèle et dont l'étude a passionné maints de nos contemporains, ethnographes ou philosophes.

Mesdames, Messieurs, je ne me pardonnerai pas de suspendre le cours de vos conversations particulières, par de longues digressions sur le point que j'aborde ici avec prudence et j'arrive aux conclusions.

Voyons dans les banquets, la démonstration que l'homme est fait pour vivre dans la société de ses semblables. Trouvons-y la preuve, qu'un plaisir partagé est doublé. Allons plus loin. Pour ma part, je compare volontiers les banquets analogues à celui-ci, aux repas mystiques où les membres d'un même clan totémique récupéraient avec régularité, par la consommation de la substance du Totem, la jeunesse et l'intégrité du principe sacré, du principe totémique auquel ils devaient leur personnalité.

Plus simplement peut-être, ce sont là des manifestations du désir permanent que des hommes, dont l'intelligence exerce son activité dans le même sens, ont de se connaître, de s'affilier et cela dans le sens restreint de « filiation ». Ceci est si vrai qu'il fut longtemps admis, dans maintes sociétés primitives, que les repas pris en commun, créent entre les consommateurs un lien de parenté artificielle. Cette croyance est fort ancienne, elle subsiste encore de nos jours et même, et je dis cela pour notre Collègue juriste, elle est consacrée par la loi. En effet, l'article 283 du Code de Procédure civile cite, parmi les témoins susceptibles d'être « reprochés », au même titre que les parents et alliés, les témoins ayant bu et mangé avec la partie.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs, transportons, pour finir, dans le plan moderne, les quelques réflexions que je viens d'avoir le plaisir de vous communiquer et dont vous excuserez le développement.

Tous qui sommes ici, de près ou de loin, nous appartenons à la grande famille de la Chimie française. C'est par elle que nous avons acquis notre rôle social, nos caractéristiques. Mais celles-ci s'usent aux frottements de la vie quotidienne. Aussi, éprouvons-nous le besoin, chaque année, d'exalter en nous les qualités spécifiques qui nous furent données par nos initiateurs. A cette exaltation servent les assemblées annuelles, les conférences des meilleurs parmi nous, les banquets où les intimités se resserrent, où les amitiés se retrouvent, où s'établissent les connaissances. Mais le but de ces assemblées est particulièrement atteint lorsque, comme cette année, elles se placent sous l'égide d'un grand génie,

dont l'esprit vit avec nous, dont les gestes sont remémorés, dont la personne corporelle nous est, pour ainsi dire, dévoilée. La gloire que nous célébrons alors, cette année celle de Priestley, nous pénètre, nous unit, elle polarise dans une même direction nos sentiments et nos pensées, et ceci témoigne à la fois de notre fraternité spirituelle.

Mon cher Président, Mesdames, Messieurs, buvons à la gloire de Priestley, à la Société Chimique de France, à la Société de Chimie Physique, à la Société de Chimie Biologique, et à la force des liens qui unissent nos trois Sociétés.

Puis M. Charles Priestley, au nom de la famille du glorieux précurseur s'exprime ainsi :

« A l'occasion de son Congrès, la Société Chimique de France a bien voulu s'associer aux cérémonies qui ont eu lieu en Angleterre pour célébrer le bi-centenaire de la naissance de Joseph Priestley, resserrant ainsi les liens d'amitié qui existent entre les savants de ces deux pays ; et elle a eu la délicate attention de convier à cette manifestation la famille de ce précurseur des sciences chimiques.

Je tiens, en son nom, à lui adresser nos plus sincères remerciements et à féliciter son Président M. Matignon de sa magistrale conférence de jeudi où il a retracé une image si vivante de notre ancêtre. »

Dans une improvisation très applaudie, Sir W. J. Pope manifeste la joie qu'il éprouve au milieu de ses collègues français.

Puis le Professeur G. T. Morgan, après avoir, au nom de la Chemical Society, dont il est le président, remercié la Société Chimique de France de cette « manifestation spontanée de fraternité et de courtoisie internationale » et, avoir rappelé les relations entre Priestley et Lavoisier, s'exprime ainsi :

« Lavoisier et Priestley furent tous les deux victimes de persécution politique, l'un de la gauche et l'autre de la droite. Dans les temps révolutionnaires il n'y a guère à choisir entre une faction et une autre. On ne peut même pas dire que les savants sont aujourd'hui exempts de ces malheurs.

Il est bien plus agréable de se rappeler que Priestley fut membre de l'ancienne Académie des Sciences, honneur qu'il dut à sa correspondance amicale avec ses contemporains français dont il connut personnellement plusieurs.

Les manifestations auxquelles vous avez invité notre doyen, le Professor Armstrong, sir William Pope et moi nous donnent une occasion favorable de suivre le bon exemple de Priestley.

Maintenant j'ai à vous annoncer quelque chose, qui, je l'espère, sera agréable à tous les convives. A la dernière réunion du Conseil de la Chemical Society qui s'est tenue jeudi soir, avant mon départ de Londres, deux propositions ont été faites pour notre liste de membres honoraires, la première s'adressant à votre Président, M. Matignon, et la seconde à M. le professeur Béhal.

Il faut que je vous explique que ces collègues estimés sont proposés mais pas encore élus. L'élection aura lieu en octobre.

En attendant, il faut espérer que son Excellence l'Ambassadeur britannique et les autres hommes d'Etat des deux côtés de la Manche pourront conserver la paix entre les deux ennemis héréditaires, au moins jusqu'à l automne. Si cela leur est possible il est certain qu'avant la fin de l'année MM. Matignon et Béhal seront admis parmi nos membres honoraires.

il ne me reste maintenant qu'à vous exprimer de la part de mes deux compatriotes et de moi-même, nos et mes remerciements les plus chaleureux de votre hospitalité si cordiale et de votre accueil si amical. Permettez-moi d'y ajouter mes meilleurs vœux pour la prospérité continuelle de la Société chimique de France.

Je lève mon verre en l'honneur de la Société chimique et de son digne Président. »

M. le Professeur Böeseken tient à remercier l'assistance de l'accueil qui lui a été réservé.

« Vous m'avez invité à venir avec vous commémorer le second centenaire de la naissance de Priestley. Je remplis un devoir bien agréable en vous remerciant cordialement de cet insigne honneur.

Outre un hommage à mes travaux personnels, dont je vous sais gré infiniment, j'apprécie dans cette invitation l'honneur rendu aux savants hollandais, mes contemporains, et à ceux qui nous ont précédés dans la voie de la Science.

Je suis en droit de vous déclarer que nous autres Hollandais, nous nous sentons flattés par cet hommage, puisqu'il nous vient de la part de la Science française dont le génie des idées et l'élégance des méthodes ont toujours eu pour nous un charme tout particulier.

Très souvent ses attraits irrésistibles se sont manifestés par un pélerinage scientifique au centre de toute la Science qu'est votre ville sans pareille.

Je n'ai qu'à vous rappeler Christian Huyghens, qui séjourna à Paris pendant de longues années et qui, sur l'invitation de Colbert, prit uue part active à la fondation de l'Académie des Sciences C'est dans cette ville aussi que, pendant une époque de troubles, sa plume laborieuse engendra l'œuvre célèbre son *Traité de la lumière*.

Mes souvenirs plus récents vont encore à V. Marum, le directeur bien connu du « Feylers Genootschap » à Haarlem, qui pendant les dernières années du 18e siècle, entreprit, lui aussi, le voyage à Paris pour s'initier à la nouvelle Chimie. Rentré dans sa patrie il publia, sous le titre de : *Le tableau de la théorie chimique Lavoisiérienne*, un rapport de ses conférences avec Lavoisier, Monge et Berthollet, dans lequel son enthousiasme lui fait dire :

« Je fus entièrement convaincu que tous les fondements de « l'ancien système du phlogistique étaient tout à fait ébranlés par « les nouveaux faits dont je venais d'être instruit. »

Sa renommée et celle des chimistes hollandais, ses collabora-

teurs, n'ont certainement pas été ponr peu dans la propagation rapide des idées de Lavoisier.

Pendant le 19e siècle encore, nombre de chimistes hollandais sont allés amasser de nouvelles connaissances dans les célèbres laboratoires d'un Berthelot, d'un Moissan, d'un Wurtz, etc... ; et bien que moi-même, je ne sois pas du nombre des privilégiés qui ont pu séjourner dans votre pays dès le commencement de mes travaux, je n'ai pas échappé aux attraits des recherches françaises. Je me fais un orgueil qu'il m'ait été donné de contribuer — oh! mais bien humblement! — à la connaissance des réactions de Friedel et Crafts. des phénomènes catalytiques auxquels le nom de Sabatier est intimement lié et de la chimie dans l'espace, inaugurée d'une manière si géniale par le grandissime d'entre les grands, par Pasteur.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs. C'est parce que je suis profondément convaincu de l'importance de la coopération entre les Sciences française et hollandaise, que je vous invite à lever les verres et à boire à un avenir dans lequel les liens scientifiques qui nous unissent se raffermiront encore davantage pour la plus grande prospérité de notre patrie mutuelle.

J'ai dit. »

Enfin, M. le Professeur Späth remercie également la Société Chimique et porte le dernier toast de cette charmante réunion :

« Le Conseil de la Société Chimique de France m'a fait le grand honneur de m'inviter à faire une conférence à l'Assemblée générale; je me permets d'exprimer ma plus vive reconnaissance à tous ceux à qui je dois ce plaisir exceptionnel et en particulier je remercie Monsieur le Président des mots de bienvenue qu'il vient de m'adresser. J'y joins mes remerciements pour la médaille de Lavoisier, le fondateur de la Chimie moderne.

En cette occasion, je voudrais bien vous témoigner le grand plaisir que j'éprouve à pouvoir séjourner de nouveau dans votre merveilleuse ville, entouré de mes collègues français.

Les relations cordiales existant entre Français et Autrichiens ont résisté à l'épreuve du temps et me semblent fondées sur ce caractère d'amabilité qu'ils ont en commun. Ce serait sans doute uu sujet bien agréable à traiter, mais j'ai peur d'amoindrir le charme de ce beau festin en faisant un long discours dans un français imparfait.

Les marques d'amitié avec lesquelles je fus accueilli à Paris, les grands honneurs qu'on m'a rendus et le charme de cette ville que je connais depuis des années et que j'aime et admire m'ont extrêmement ému.

Il a existé de tout temps de bonnes relations entre les savants de nos deux pays, et je ne veux rappeler qu'Adolf von Lieben, un de mes devanciers, qui a travaillé chez Wurtz à Paris et subi à un si haut point l'influence de ce savant. Quelques-uns de vos collègues, comme MM. A. Lacroix et Le Châtelier sont des membres étrangers de l'Académie des Sciences de Vienne.

Messieurs, je suis sûr que les bonnes relations amicales et scientifiques entre les chercheurs de nos deux pays se resserreront toujours de plus en plus et j'espère que vous me ferez l'honneur de venir me voir quand vous viendrez à Vienne.

En vous exprimant ma vive reconnaissance pour l'accueil chaleureux qui me fut témoigné et la possibilité qui me fut si aimablement offerte de m'adresser à un auditoire de maîtres de la Chimie française, je vous prie, Messieurs, de me permettre de lever mon verre en exprimant ce désir : Vive la propérité de notre science, vivent les sentiments amicaux entre les collègues de nos deux patries et, last not least, vive la France, cet admirable pays, avec sa perle la plus précieuse, Paris. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 83. — Sur la purification de l'alcool industriel. Contribution à l'étude de l'élimination des aldéhydes. IIe note; par Mircea V. IONESCU et Victor N. GEORGESCU.

(13.11.1932).

On connaît un grand nombre de méthodes pour éliminer les aldéhydes d'un alcool rectifié. Mais, dans leur grande majorité, ces méthodes ne fournissent pas de résultats satisfaisants; cela parce que, d'une part, les réactifs utilisés ne retiennent pas la totalité des aldéhydes de l'alcool et, d'autre part, parce que la séparation de l'alcool par distillation à la pression ordinaire, dans l'air, détermine une oxydation partielle de l'alcool, avec formation d'aldéhydes.

Le présent mémoire montre que toute oxydation de l'alcool peut être évitée par distillation sous pression réduite et que, d'autre part, les aldéhydes peuvent être retenus complètement par les réactifs suivants : chlorhydrate de *m*-phénylène-diamine et de semicarbazide, bisulfite de sodium, réactif de Schiff et, dans une plus petite mesure, sulfite de sodium.

A la suite de ces recherches, nous possédons donc cinq méthodes permettant d'obtenir facilement un alcool complètement dépourvu d'aldéhydes, les deux premières étant particulièrement recommandables.

La nécessité de débarrasser l'alcool industriel des aldéhydes qu'il contient a déterminé la création d'un grand nombre de méthodes de purification (1). Le grand nombre des méthodes élaborées dans ce but est dû au fait que la plupart de ces méthodes ne menaient pas à des résultats satisfaisants. C'est pour ce motif que nous avons cru nécessaire d'établir, avant de rechercher de nou-

(1) M. Paul, *Z. anal. Chem.*, t. 35, p. 647. — H. Heuser (Brevet), *Chem. Zent.*, 1924, t. 11, p. 1751. — Krbis, *Chem. Ztg*, 1904, t. 31, p. 999. — I. Plucker, *Chem. Zent.*, 1909, t. 1, p. 1973. — H. Dubovitz, *Chem. Ztg.*, t. 48, p. 654 ; *Chem. Zent.*, 1923, t. 2, p. 41. — R. I. Cros et R. E. Swain, *Chem. Zent.*, 1924, t. 2, p. 766. — L. W. Winkler, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1905, t. 38, p. 3612. — F. L. Dunlop, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905-1906, t. 38, p. 395. — B. Szilard et Haberrmann, *Monatsh*, t. 7, p. 529 ; *Chem. Zent.*, 1906, t. 2, p. 594. — A. Zaharia et D. Motoc, *Alcoolul. industrial*, p. 11-15, Bucarest, 1932. — A. Castille et V. Henry, *Bail., Soc. chim. biol.*, t. 6, p. 299-302. — J. Hewitt, *J. Chemical*, t. 21, p. 96 ; D. R. P. 104987; *Jahresber. Chem. Techn.*, 1889, p. 883; 1902, p. 457; *Ann. de la Brass.*, 1899, t. 2, p. 404. — Pozzi-Escot, *Bull. de l'Assoc. des Chimistes*, 1908-1909, p. 580. — Ch. Girard et X. Roques, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, p. 85. — E. Möhler, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 5, p. 750; *C. R.*, 1891, t. 112, p. 53 et 815. — Ch. Girard et L. Cuniasse, *Manuel protique d'analyse des alcools*, 1889, p. 178.

velles méthodes, les causes pour lesquelles les différentes méthodes connues ne mènent pas à des résultats identiques et aussi bons les uns que les autres.

Nos recherches publiées dans une note antérieure (2) ont montré que les causes pour lesquelles on ne peut pas arriver dans tous les cas à des résultats identiques avec les méthodes élaborées dans ce but, sont les suivantes :

a) Les réactifs employés ne peuvent pas retenir d'une manière égale les aldéhydes contenus dans l'alcool rectifié.

b) La séparation de l'alcool des aldéhydes fixés, à l'aide de divers réactifs, par distillation à la pression ordinaire en présence d'air provoque, comme d'ailleurs cela a déjà été affirmé, la formation d'aldéhydes (3).

A la suite de ces résultats, nous avons de même constaté que pour qu'une méthode destinée à l'élimination des aldéhydes de l'alcool industriel soit parfaite, elle doit remplir les deux conditions suivantes :

a) Les réactifs employés doivent retenir complètement les aldéhydes présents.

b) La séparation de l'alcool et des aldéhydes fixés doit être faite par distillation sous pression réduite, entre 80-120 mm. ; au-dessous de 80 mm. la méthode n'est plus économique à cause des pertes trop grandes en alcool et au-dessus de 120 mm. la méthode devient plus longue si la température du B.-M., qui sert à chauffer le ballon de distillation, ne dépasse pas 40-45°.

En partant de ces conclusions, il nous a paru intéressant de déterminer la valeur des méthodes actuellement connues, si on élimine le facteur « *oxydation* », dû à la séparation de l'alcool (4) par distillation à la pression ordinaire, en présence d'air. Dans ce but nous avons traité l'alcool industriel avec les divers réactifs indiqués par les différentes méthodes connues ; l'alcool ainsi traité a été distillé ensuite sous pression réduite, à savoir en l'absence d'air et à basse température. De même, nous avons traité ensuite l'alcool rectifié avec des réactifs non encore utilisés, en établissant de cette façon des méthodes que nous proposons comme nouvelles ; l'alcool ainsi traité, dans les conditions décrites ci-dessous, a été distillé sous pression réduite, comme on l'a indiqué précédemment.

Le contenu en aldéhydes de l'alcool ainsi traité et purifié donne une mesure de la manière dont les différents réactifs peuvent retenir les aldéhydes et définit par conséquent la valeur des méthodes ainsi modifiées et de celles que nous proposons comme tout à fait nouvelles. Le contenu en aldéhydes de l'alcool ainsi traité et séparé est donné dans le tableau I.

(2) M. V. Ionescu et V. N. Georgescu, *Bull. de l'Académie d'Agriculture Cluj*, 1932, III, t. 1, p. 323.
(3) L. Mathieu, *Ann. de la Brass.*, 1905, p. 343.
(4) Préalablement traité avec différents réactifs.

TABLEAU I.

N° de la preuve	L'alcool traité d'après les méthodes connues; avec :	L'alcool traité d'après les méthodes connues, mais modifiées ou précisées par nous ; avec	L'alcool traité d'après les méthodes que nous proposons comme tout-à-fait nouvelles, avec :	Le contenu en aldéhydes de l'alcool traité et purifié. mg. 0/0 cm³ d'alcool absolu.
1			Semicarbazide. ClH	
2		Bisulfite de sodium.		
3			Réactif de Schiff.	
4	Méta-phénylènediamine.ClH (Girard-Roques).			0,0
5	Méta-phénylènediamine.ClH et phosphate d'aniline (Girard-Cuniasse).			
6			Sulfite de sodium.	0,1
7			β-Naphtylamine.	0,2
8			ClH. Dimédone.	
9	Plombite d'argent et sodium métallique (Szilard).			
10			Chlorate d'α-naphtylamine	0,3
11			Phosphate de benzidine.	
12		Hydroxyde de potassium aqueux (50 0/0).		
13			p-Nitro-phénylhydrazine.	
14			Benzhydrazide.	0,4-0,5
15	Phosphate acide d'aniline (Möhler).			
16	Oxyde d'argent (Winkler-Dunlop).			
17	Hydroxyde de potassium (7 0/0) (Plucker).			0,8
18		Sodium métallique 6 g. 0/00 cm³.		0,9
19			L'alcool tel quel (sans réactif).	1,0
20	Limaille d'aluminium et Cl^2Hg (Pozzi-Escot).			1,2
21		Réactif de Fehling.		1,5
22		Hydroxyde de sodium (5 0/0).		10,0-12,0
23		Alcool traité avec SO^4Cu anhydre et ensuite avec Na métallique.		15,0

Le traitement et la distillation de l'alcool industriel sous pression réduite mènent aux résultats suivants :

a) Les méthodes Girard-Cuniasse, Girard-Rocques, ainsi que les méthodes employant comme réactif le réactif de Schiff, le bisulfite de sodium ou le chlorhydrate de semicarbazide donnent un alcool complètement dépourvu d'aldéhydes (5).

(5) Jusqu'à présent, la méthode de Girard-Cuniasse était la seule qui menait à un alcool dépourvu d'aldéhydes. A la suite de nos recherches, nous disposons désormais de quatre autres méthodes qui permettent d'obtenir un alcool tout aussi pur que celui qu'on obtient par la méthode de Girard-Cuniasse. Ces quatre méthodes ne présentent aucun inconvénient d'ordre technique par rapport à la méthode de Girard-Cuniasse et, ainsi que nous le verrons, elles sont plus économiques que cette dernière. De même la méthode qui utilise comme réactif le

b) A l'exception de la méthode utilisant le réactif de Schiff et le bisulfite de sodium, le rendement de ces méthodes en alcool dépourvu d'aldéhydes peut être d'environ 80 0/0 (6).

c) Les onze méthodes inscrites dans le tableau I sous les numéros d'ordre 6 à 16 donnent avec le même rendement un alcool qui contient encore de petites quantités d'aldéhydes, à savoir de 0,1-0,5 mg. pour 100 cm³ d'alcool absolu. Par ces méthodes, on peut obtenir un alcool complètement dépourvu d'aldéhydes si la distillation sous pression réduite est fractionnée et si on n'utilise que les dernières fractions distillées; mais dans ce cas le rendement de l'alcool dépourvu d'aldéhydes est d'autant plus, petit que la faculté que possède le réactif de retenir les aldéhydes est plus petite, et n'atteint que 50-10 0/0 du volume initial.

d) L'alcool industriel rectifié, contenant env. 2 mg. d'aldéhydes pour 100 cm³ d'alcool, perd partiellement les aldéhydes par simple distillation sous pression réduite, sans aucun traitement préalable avec des réactifs ; dans ces conditions il reste encore env. 1 mg. d'aldéhydes dans la fraction de milieu, représentant 70 0/0 du volume initial de l'alcool. Ce résultat est particulièrement important, car il nous permet de savoir si un réactif quelconque a retenu ou non les aldéhydes contenus dans un alcool industriel, en d'autres termes il nous permet de savoir si la substance constitue ou non un réactif d'élimination des aldéhydes de l'alcool éthylique. En effet, du moment que par la simple distillation sous pression réduite d'un alcool industriel rectifié on élimine les quantités d'aldéhydes dépassant 1 mg. pour 100 cm³, il s'ensuit que toutes les méthodes qui permettent d'obtenir un alcool contenant moins de 1 mg. d'aldéhydes pour 100 cm³ utilisent un réactif d'élimination des aldéhydes. Par contre, toutes les méthodes qui mènent à un alcool contenant plus d'environ 1 mg. d'aldéhyde pour 100 cm³ n'utilisent pas un réactif d'élimination des aldéhydes.

Nous définissons donc comme réactifs d'élimination des aldéhydes d'un alcool industriel :

a) Les substances capables d'oxyder des aldéhydes sans oxyder l'alcool éthylique;

b) Les substances capables de réduire les aldéhydes en alcools;

c) Les substances capables de donner avec les aldéhydes des composés d'addition ou de condensation stables à la température de distillation de l'alcool industriel sous une pression maximum de 120 mm. (à la température de 35°). De ce point de vue, le réactif

bisulfite de sodium ou le réactif de Schiff donne un alcool dépourvu non seulement d'aldéhydes, mais aussi de bioxyde de soufre, si la séparation de l'alcool par distillation est fractionnée en éliminant les premières fractions qui représentent 25 0/0 du volume initial de l'alcool.

(6) En réalité, dans le cas de toutes les méthodes, on obtient un volume distillé représentant environ 80 0/0 du volume de l'alcool initial. Mais le distillat obtenu dans le cas de la méthode qui utilise comme réactif le bisulfite, le sulfite ou le réactif de Schiff, a une concentration alcoolique d'environ 80-85 0/0 et non une concentration de 94-96 0/0, comparable à celle de l'alcool initial; cela à cause des conditions de travail, ainsi qu'on peut le voir dans la partie expérimentale.

de Fehling, les hydroxydes alcalins, longtemps en contact avec l'air, et même le sodium métallique, digéré dans l'alcool, ne sont pas des réactifs d'élimination des aldéhydes, comme on peut le voir dans le tableau I (7).

Partie expérimentale.

Dans cette étude, nous avons utilisé un alcool industriel rectifié à une concentration alcoolique de 93,68 0/0 ou de 95,38 0/0 en volume, contenant resp. 2,7 ou 3,1 mg. aldéhydes pour 100 cm³ d'alcool.

Cette étude a nécessité trois opérations générales :

a) Le traitement de l'alcool rectifié avec les différents réactifs déjà utilisés ou proposés par nous comme nouveaux;

b) La séparation de l'alcool traité d'avec les différents réactifs, par distillation sous pression réduite;

c) La détermination du contenu en aldéhydes de l'alcool traité avec les différents réactifs et séparé ultérieurement.

a) *Le traitement de l'alcool avec les différents réactifs* a été fait dans chaque cas de la manière suivante :

1. 1,5 g. de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans un peu d'eau et 1,3 g. d'acétate de sodium dissous dans 15 cm³ d'alcool sont ajoutés à 200 cm³ d'alcool rectifié; on fait bouillir l'alcool au B.-M. dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant trois heures; on laisse refroidir et on distille après 15 heures.

2. A 200 cm³ d'alcool rectifié on ajoute 2 g. de bisulfite de sodium dissous dans 200 cm³ d'eau distillée; on laisse reposer le mélange jusqu'au lendemain et on distille l'alcool.

3. 200 cm³ d'alcool rectifié additionnés de 200 cm³ d'eau distillée et de 60 cm³ du réactif de Schiff sont laissés pendant 24 heures et ensuite distillés.

4. 300 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 3 g. de chlorhydrate de *m*-phénylènediamine pendant 30 minutes ; ensuite on laisse refroidir jusqu'au lendemain (env. 12 heures), on filtre et on distille.

5. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis au B.-M. et au réfrigérant à reflux pendant 3 heures avec un mélange de 0,8 g. de chlorhydrate de *m*-phénylènediamine et de 0,8 g. de phosphate acide d'aniline (cristallisé dans l'alcool); on laisse refroidir pendant 8 heures et on distille.

6. 200 cm³ d'alcool rectifié sont additionnés de 2 g. de sulfite de sodium pur dissous dans 200 cm³ d'eau distillée. Après 24 heures de contact à froid, on distille l'alcool.

7. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 3 heures au

(7) Conformément à ce point de vue, nous avons considéré, dans la première note antérieure, que les réactifs d'élimination des aldéhydes d'un alcool industriel ne peuvent pas avoir une action oxydante; car du moment que les substances utilisées manifestent une action oxydante envers l'alcool éthylique, elles ne peuvent plus être définies comme réactifs d'élimination des aldéhydes de l'alcool industriel.

B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 2 g. de chlorhydrate de β-naphtylamine. On laisse reposer à la température ordinaire jusqu'au lendemain (env. 15 heures) et on distille.

8. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 3 heures au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 2 g. de dimédone (diméthyldihydrorésorcine) et 2 g. de sulfate de cuivre anhydre. On laisse refroidir pendant 5 heures, on filtre et on distille.

9. 200 cm³ d'alcool rectifié sont additionnés d'un g. de sodium métallique et de plombite d'argent fraîchement préparé de la manière suivante : à 0,6 g. de nitrate d'argent dissous dans 1 cm³ d'eau distillée, on ajoute une solution de plombite de sodium, obtenue par dissolution de 12 g. de nitrate de plomb dans 10 cm³ d'eau distillée et de 1,8 g. d'hydroxyde de sodium dissous dans 30 cm³ d'eau distillée. Après un repos de 24 heures à la température ordinaire, on filtre et on distille.

10. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 3 heures au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 1 g. de chlorhydrate de α-naphtylamine. Après 5 heures de repos, on distille.

11. 200 cm³ d'alcool rectifié dans lesquels on dissout 2 g. de benzidine sont additionnés de 1,3 g. d'une solution d'acide phospborique à 84 0/0; on fait bouillir ensuite pendant 3 heures au B.-M. et au réfrigérant à reflux. On laisse refroidir et après 12 heures de repos on filtre et on distille.

12. 200 cm³ d'alcool rectifié sont traités à froid avec 5 cm³ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 50 0/0. Après 1 heure de contact à froid, on distille.

13. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 90 minutes au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 1 g. de *p*-nitrophénylhydrazine. On laisse refroidir et, après environ 12 heures de repos, ou distille la solution limpide.

14. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 3 heures au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 1 g. de benzhydrazide. Après refroidissement et repos jusqu'au lendemain, on distille la solution limpide.

15. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant une heure au réfrigérant à reflux avec 2 g. de phosphate d'aniline. Après refroidissement et repos jusqu'au lendemain on distille l'alcool.

16. 200 cm³ d'alcool rectifié sont additionnés de 0,3 g. de nitrate d'argent dissous dans 0,5 cm³ d'eau distillée, ensuite on ajoute lentement une solution de 0,6 g. d'hydroxyde de potassium dans 3 cm³ d'alcool bouillant, sans agiter. L'alcool ainsi traité est agité énergiquement de temps en temps et laissé reposer à la température ordinaire pendant 24 heures. Après ce laps de temps, on filtre et on distille.

17. 200 cm³ d'alcool rectifié sont bouillis pendant 8 heures au B.-M. et au réfrigérant à reflux avec 14 g. d'hydroxyde de potassium. Après refroidissement et repos pendant environ 12 heures, on distille.

18. 200 cm^3 d'alcool rectifié sont traités avec 1,2 g. de sodium métallique. Après digestion, on bouche le ballon et on le laisse reposer pendant 24 heures, puis on distille.

19. 200 cm^3 d'alcool rectifié et deux fois déphlegmé dans l'air sont distillés sous pression réduite sans aucun traitement préalable par un réactif quelconque.

20. 200 cm^3 d'alcool rectifié sont traités à froid avec 2 cm^3 d'une solution de chlorure mercurique décinormale et avec 0,6 g. de limaille d'aluminium. On laisse le ballon bouché pendant 24 heures et on distille la solution limpide.

21. 200 cm^3 d'alcool rectifié sont aditionnés de 12 cm^3 d'une solution de sulfate de cuivre contenant 40 g. SO^4Cu crist. au litre (2,56 g. SO^4Cu 0/0), de 12 cm^3 d'une solution aqueuse de sel de Seignette (200 g. de sel de Seignette et 150 g. d'hydroxyde de sodium dans 1000 cm^3) et de 200 cm^3 d'eau distillée. Après un repos de 24 heures à la température ordinaire, on distille.

22. 200 cm^3 d'alcool rectifié sont bouillis pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux avec 10 g. d'hydroxyde de sodium solide. Après refroidissement et repos pendant 18 heures, on distille.

23. 200 cm^3 d'alcool rectifié sont traités avec 32 g. de sulfate de cuivre anhydre en poudre. On bouche le ballon, on agite de temps en temps et, après 24 heures de repos, on filtre. L'alcool filtré est traité ensuite avec 1,5 g. de sodium métallique. Après digestion, on bouche le ballon, on laisse refroidir à la température ordinaire pendaut 24 heures et on distille.

Dans certains cas, pour les méthodes ci-dessus, le temps de contact et de repos peut être réduit de 10-15 heures à 4-5 heures.

b) *La séparation de l'alcool traité avec les différents réactifs.* L'alcool traité dans les conditions ci-dessus est séparé ensuite par distillation sous pression réduite. La distillation a été effectuée à l'aide d'une colonne de déphlegmation sous une pression d'environ 100 mm. (température de distillation environ 35°) en deux fractions et de manière discontinue (en interrompant l'opération et en changeant le vase collecteur (8). La première fraction a été d'environ 20-35 cm^3; la seconde, sur laquelle on détermine le contenu en aldéhydes, a été d'environ 140 cm^3 (à savoir 70 0/0 de l'alcool initial).

c) *La détermination du contenu en aldéhydes de l'alcool traité avec les différents réactifs et séparé ensuite par distillation*, a été faite à

(8) Dans le cas où l'alcool a été traité avec le bisulfite ou le réactif de Schiff, on sépare trois fractions de distillation : la première de 30 cm^3, la deuxième de 20 cm^3 et la troisième de 110 cm^3. Les deux premières fractions contiennent un peu de bioxyde de soufre; la troisième est complètement dépourvue de bioxyde de soufre. Le contrôle de la disparition du bioxyde de soufre dans les fractions a été effectué en traitant 5 cm^3 de l'épreuve avec un volume d'eau distillée deux fois plus grand, ensuite avec quelques gouttes d'eau de brome; en présence du bioxyde de soufre la solution est décolorée et précipite avec Cl^2Ba.

l'aide de la méthode colorimétrique de Schiff dans les conditions suivantes :

5 cm³ de l'échantillon sont traités avec la quantité d'eau nécessaire pour ramener la solution à une concentration alcoolique de 50 0/0 en volume (9). On ajoute ensuite le nombre de cm³ de réactif de Schiff nécessaires pour obtenir le rapport $\frac{10 \text{ cm}^3 \text{ solution alcoolique à } 50\,0/0}{4 \text{ cm}^3 \text{ réactif de Schiff}}$. (Les valeurs obtenues sont inscrites dans le tableau II.) Après 30 minutes de repos les colorations obtenues ont été comparées à l'aide d'une échelle colorimétrique ; de cette manière, on détermine la concentration approximative en aldéhydes des échantillons examinés.

TABLEAU II.

N° de l'essai	L'alcool traité d'après les méthodes employant comme réactif :	Concentration alcoolique de l'échant. traité et séparé par distillation :	Cm³ d'eau à ajouter à 100 cm³ d'échantillon pour l'amener à une concentration de 50 0/0. (volume)	Cm³ d'eau distillée à ajouter à 5 cm³ d'échant. pour l'amener à une concentration alcoolique de 50 0/0.	Cm³ de réactif de Schiff à ajouter pour avoir le rapport : $\frac{10 \text{ cm}^3 \text{ d'échant. } 50\,0/0}{4 \text{ cm}^3 \text{ de réactif.}}$
1	Semicarbazide. ClH.	92.55	90.30	4.87	3.80
2	Bisulfite de sodium.	79.55	62.10	3.90	3.56
3	Réactif de Schiff.	84.97	73.78	4.34	3.73
4	Réactif Girard-Roques.	94.17	94.00	4.99	3.996
5	Réactif Girard-Cuniasse.	94.87	95.57	5.03	4.01
6	Sulfite de sodium.	79.55	62.10	3.90	3.56
7	β-Naphtylamine. ClH.	94.17	94.00	4.99	3.996
8	Dimédone (et SO^4Cu anhydre).	95.31	96.55	5.06	4.024
9	Réactif Szilard.	94.17	94.00	4.99	3.996
11	α-Naphtylamine. ClH.	94.87	95.57	5.03	4.01
10	Benzidine phosphorique.	94.17	94.00	4.99	3.996
12	Hydroxyde de potassium aqueux 50 0/0.	94.87	95.57	5.03	4.01
13	Para-nitro-phénylhydrazine.	94.17	94.00	4.99	3.996
14	Benzhydrazide.	92.55	90.30	4.87	3.80
15	Réactif Möhler.	94.17	94.00	4.99	3.996
16	Réactif Winkler-Dunlap.	94.17	94.00	4.99	3.996
17	Réactif Plücker.	94.17	94.00	4.99	3.996
18	Sodium métallique (6 0/0).	94.17	94.00	4.99	3.996
19	L'alcool tel quel (sans réactif).	94.17	94.00	4.99	3.996
20	Réactif Pozzi-Escot.	92.55	90.30	4.87	3.80
21	Réactif de Fehling.	92.55	90.30	4.87	3.80
22	Hydroxyde de sodium 5 0/0.	94.87	95.57	5.03	4.01
23	Sodium métallique et SO^4Cu anhydre.	94.87	95.57	5.03	4.01

L'échelle colorimétrique a été obtenue avec une série de solutions d'aldéhyde acétique fraîchement préparées, dont les concentrations respectives, indiquées dans le tableau III, ont été obtenues par dilution d'une solution d'aldéhyde acétique à 0,137 g. pour 100 cm³ (10).

(9) Dans ce but, on a déterminé à l'aide du pycnomètre la concentration alcoolique des échantillons examinés.

(10) Établie par voie iodométrique à l'aide de la méthode de Ripper (*Monatsh Chem.*, t. **21**, p. 1079-1084.

TABLEAU III.

Echelle colorimétrique.

Dilution a :	Concentrat. correspondante (mg. pour 100 cm³).	Dilution a :	Concentrat. correspondante (mg. pour 100 cm³).
0,	137	0,01	1,37
0,1	13,7	0,00666	0,913
0,05	6,85	0,005	0,685
0,04	5,48	0,00333	0,4566
0,03	4,11	0,0025	0,3425
0,02	2,74	0,00125	0,17125

Afin d'obtenir l'échelle colorimétrique, nous avons pris 5 cm³ de la solution aqueuse d'aldéhyde acétique à la concentration ci-dessus, auxquels nous avons ajouté un égal volume d'alcool (à 94,17 0/0), dépourvu d'aldéhyde (11) et ensuite 4 cm³ du réactif de Schiff. Après 30 minutes de repos, les colorations de l'échelle obtenue servaient à la comparaison.

Le réactif de Schiff utilisé dans la présente étude a été préparé d'après Villavecchia (12) et non d'après Girard-Cuniasse (13) ou d'après Rocques (14). Cela à cause du fait que le réactif préparé d'après Villavecchia (15) est en réalité trois fois plus sensible que celui recommandé par Girard-Cuniasse, Rocques, etc.

La sensibilité du réactif prescrit par Villavecchia a été déterminée par nous, en comparaison avec la sensibilité du réactif prescrit par Girard-Cuniasse ou Rocques, de la manière suivante :

Pour la même solution aqueuse d'aldéhyde acétique, on effectue la réaction de Schiff de la manière indiquée ci-dessus avec le réactif prescrit par Villavecchia (en partant de 1,5 g. de fuchsine) et avec celui prescrit par Girard-Cuniasse, Rocques, etc. (en partant de 0,16 g. fuchsine). Après 30 minutes de contact, on a déterminé, à l'aide du colorimètre de Dubosq-Hellige, les épaisseurs des couches qui ont la même intensité de coloration, pour les solutions des deux réactions développées. La valeur moyenne de ces déterminations effectuées sur des solutions d'aldéhyde acétique de concentrations différentes, indique le rapport de sensibilité 1 : 3 (exactement 1 : 3,18). Les déterminations effectuées sont inscrites dans le tableau IV.

(11) Alcool obtenu d'après la méthode de Girard-Rocques exécutée dans les nouvelles conditions (distillation sous pression réduite) telle que nous l'indiquons dans ce travail.

(12) G. VILLAVECCHIA, *Traité de chim. analytique appliquée*, 1921, vol. II, p. 313.

(13) GIRARD et CUNIASSE, *Manuel d'analyse des alcools*, 1899, p. 182.

(14) X. ROCQUES, *Eaux-de-vie*, 1913, p. 40.

(15) Et qui contient une quantité de fuchsine 10 fois plus grande que celle indiquée par Girard-Cuniasse ou Rocques.

TABLEAU IV.

Concentration de la solution aqueuse d'aldéhyde acétique.	Epaisseurs des couches prises dans le cas du réactif de Schiff prescrit par Villavecchia (1,5 0/00 fuchsine).	Epaisseurs des couches correspondantes dans le cas du réactif de Schiff prescrit par Girard-Cuniasse, etc. (0,15 0/00 fuchsine).	Rapport des épaisseurs de couche des solutions comparées. (Rapport de sensibilité des deux réactifs).
6,85 mg. 0/0 cm³	10,0 mm.	31,6 mm.	1 : 3,16
	15,0 »	49,0 »	1 : 3,27
5,48 —	10,0 »	29,9 »	1 : 2,99
	15,0 »	47,1 »	1 : 3,14
4,11 —	10,0 »	33,6 »	1 : 3,36
	15,0 »	47,6 »	1 : 3,16
2,74 —	10,0 »	28,2 »	1 : 2,88
	15,0 »	46,4 »	1 : 3,08
		Moyenne :	1 : 3,13

Conclusions. — De cette étude, il résulte, d'une manière évidente, que nous possédons cinq méthodes qui nous permettent d'obtenir un alcool complètement dépourvu d'aldéhydes. Ces méthodes sont :

1. La méthode utilisant comme réactif le chlorhydrate de semicarbazide;

2. La méthode utilisant comme réactif le bisulfite de sodium;

3. La méthode utilisant comme réactif le réactif de Schiff;

4. La méthode utilisant comme réactif le chlorhydrate de la *m*-phénylènediamine (méthode Girard-Rocques modifiée);

5. La méthode utilisant comme réactif le mélange de chlorhydrate de *m*-phénylènediamine de phosphate d'aniline (méthode Girard-Cuniasse modifiée).

L'étude critique comparative, du point de vue technique et économique, des cinq méthodes citées nous a donné les résultats suivants :

a) Ces cinq méthodes sont également commodes si on les exécute dans les conditions indiquées dans le présent travail.

b) L'alcool obtenu avec ces cinq méthodes est également pur.

c) La concentration alcoolique de l'alcool purifié est la même (16) dans le cas des méthodes 1, 4 et 5; dans le cas des méthodes utilisant le bisulfite de sodium ou le réactif de Schiff, la concentration alcoolique des épreuves purifiées est plus petite, à savoir d'environ 80-85 0/0 en volume (si l'alcool initial utilisé est à une concentration d'environ 93-96 0/0 en volume); cela à cause des conditions de travail. Par une nouvelle rectification à la colonne et sous pression réduite, la concentration alcoolique croît, mais dans ce cas les méthodes 2 et 3 sont moins rapides et donnent un rendement plus petit que les méthodes 1, 4 et 5.

d) Du moment que le phosphate acide d'aniline, préconisé comme réactif par Möhler, ne peut retenir quantitativement les aldéhydes d'un alcool industriel (voir tableau 1, n° 15), son utilisation en mélange avec le chlorhydrate de *m*-phénylènediamine est superflue. Pour ces motifs, nous croyons que la méthode de Girard-Cuniasse, qui jusqu'ici était la seule bonne méthode d'élimination des aldéhydes, n'est plus recommandable et doit être remplacée

(16) En partant du même alcool.

par la méthode de Girard-Rocques, tout aussi bonne et plus économique.

En résumé, nos recherches ont montré que l'élimination des aldéhydes de l'alcool rectifié peut être faite par deux méthodes excellentes, à savoir : la méthode utilisant le réactif de Girard-Rocques, exécutée dans les conditions prescrites par nous, et la méthode utilisant notre réactif, le chlorhydrate de semicarbazide; cette dernière méthode doit, elle aussi, être exécutée dans les conditions prescrites. Naturellement ces méthodes peuvent être effectuées en partant d'une quantité cinq fois plus grande d'alcool (à savoir d'un litre).

Si un laboratoire n'a pas à sa disposition du chlorhydrate de *m*-phénylènediamine ou de semicarbazide, la purification de l'alcool peut très bien être exécutée à l'aide du réactif de Schiff, du bisulfite de sodium ou même du sulfite de sodium. Mais dans ce cas la distillation à la colonne et sous pression réduite doit être répétée, si l'alcool purifié doit avoir une concentration supérieure à 90 0/0.

(Institut de recherches agronomiques de Roumanie.
Station Chimique de Cluj.)

N° 84. — Une nouvelle méthode de différenciation et de détermination quantitative des aldéhydes formique et acétique dans leur mélange; par Mircea V. IONESCU et Horia SLUSANSCHI.

(18.2.1933.)

On sait que les aldéhydes formique et acétique donnent avec la diméthyldihydrorésorcine (dimédone) des précipités blancs et cristallins de méthylène-, ou resp. d'éthylidène-bis-dimédone. L'étude des vitesses de réaction montre qu'on peut élaborer une méthode de différenciation et de détermination quantitative de ces deux aldéhydes, séparés ou en mélange, en mesurant, dans des conditions expérimentales bien définies, le temps nécessaire pour l'apparition du précipité bis-dimédonique. La méthode proposée, précise et rapide, permet :

a) De doser le formol dans les solutions contenant au moins 0,0018 g. d'aldéhyde formique dans 100 cm³ d'eau; *b*) de doser l'aldéhyde acétique dans les solutions contenant au moins 0,05-0,07 g. d'aldéhyde acétique dans 100 cm³ d'eau; *c*) de différencier et de doser un mélange d'aldéhydes formique et acétique dans les solutions contenant au moins 0,0018 g. d'aldéhyde formique dans 100 cm³ d'eau en proportion d'au moins 2 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes.

Quoique nous possédions aujourd'hui un assez grand nombre de méthodes de détermination des aldéhydes formique (1) et acétique (2),

(1) ROMIJN, *Z. anal. Chem.*, t. 36, p. 19. — BLANK et FINKENBEINER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, t. 31, p. 2979; t. 32, p. 2141. — FRANKFORTER et WEST, *Am. Soc.*, t. 27, p. 714. — VANINO et SEITER, *Z. anal. Chem.*, t. 40, p. 587. — ORCHARD, *Chem. Zentbl.*, 1897, t. 1, p. 441. — VANINO, *Z. anal Chem.*, t. 40.

toutefois, pour le cas où ces deux aldéhydes sont en mélange, nous ne connaissons jusqu'à présent que les méthodes de détermination suivantes :

a) La méthode de C. Neuberg (3), fondée sur le fait que le formol, à la différence des autres aldéhydes, donne, avec la *p*-dihydrazine, du diphényle une hydrazone insoluble dans l'eau, l'alcool et les autres dissolvants ;

b) Les méthodes de D. Vorländer (4), fondées sur les deux considérations suivantes :

1° Par combinaison avec l'aldéhyde formique, la dimédone (la méthone ou la diméthyldihydrorésorcine) perd la moitié de son acidité ; dans les mêmes conditions, l'aldéhyde acétique ne modifie pas cette acidité ;

2° La méthylène- et l'éthylidène-bis-dimédone, formées en traitant respectivement l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique avec la dimédone, peuvent être séparées grâce à la propriété du dérivé éthylidénique de s'anhydrifier et de devenir ainsi insoluble dans les alcalis ; le dérivé méthylénique ne s'anhydrifie pas dans les mêmes conditions.

En ce qui concerne la méthode de C. Neuberg, il faut remarquer que, jusqu'à présent, cette méthode n'a pas été adoptée comme méthode analytique courante ; elle ne paraît valable que dans les cas où l'aldéhyde formique est en quantité assez grande par rapport à la quantité d'aldéhyde acétique (plus grande que le rapport 1/2). De même, le réactif utilisé ne convient pas bien. Nous considérons donc que cette méthode réclame une étude critique préalable.

Quant aux méthodes proposées par D. Vorländer, on constate, ainsi que l'a montré l'un de nous (5), que la méthode fondée sur le premier principe (la méthode acidimétrique) ne peut servir à la détermination du formol en mélange avec l'aldéhyde acétique que

p. 720. — Grützner, *Chem. Zentbl.*, 1897, t. **1**, p. 204. — Orlow, *Chem. Zentbl.*, 1905, t. **1**, p. 692. — Legler, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, t. **16**, p. 1333. — Brochet et Cambier, *Z. anal. Chem.*, t. **34**, p. 623. — Pfaff, *Chem. Z.*, t. **26**, p. 701. — Riegler, *Z. anal. Chem.*, t. **40**, p. 92. — Ripper, *Monatsh. Chem.*, t. **21**, p. 1079. — Lemme, *Chem. Z.*, t. **27**, p. 896. — Clowes et Tollens, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, t. **32**, p. 2841. — Klar, *Z. anal. Chem.*, t. **35**, p. 116. — Trillat, *C. R.*, t. **116**, p. 892. — Denigès, *Ann. chim. phys.* (8), t. **12**, p. 403. — Kleber et Jansen, *Chem. Zentbl.*, 1912, t. **1**, p. 949. — Biczkei, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. **161**, p. 309. — Schryver, *Proc. Roy. Soc.* (B), t. **82**, p. 227. — Collins et Hanzlik, *J. biol. Chem.*, t. **25**, p. 233. — Bennet et Donovan, *Analyst.*, t. **47**, p. 146. — Bougault et Gros, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **31**, p. 1348. — Ionescu et Bodea, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **47**, p. 1408.

(2) Bourcart, *Z. anal. Chem.*, t. **29**, p. 609. — Skyewetz et Bardin, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **33**, p. 1000. — Paul, *Z. anal. Chem.*, t. **35**, p. 648. — Rocques, *C. R.*, t. **127**, p. 526-764. — Ssobolewa et Zaleski, *Z. physiol. Chem.*, t. **69**, p. 442. — Ripper, *loc. cit.* — Rangedyk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. **46**, p. 218.

(3) C. Neuberg, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, t. **32**, p. 1961.

(4) D. Vorländer, *Z. anal. Chem.*, t. **77**, p. 321.

(5) M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **51**, p. 171.

dans le cas exceptionnel où les quantités d'aldéhyde acétique sont très petites par rapport aux quantités de formol ; mais dans ce cas aussi, qui d'ailleurs est le moins important, la méthode est grossière. De même la méthode fondée sur le second principe (la méthode gravimétrique) n'est pas assez exacte pour être analytique ; elle est grossière et manque de rapidité et de commodité.

L'analyse d'un mélange d'aldéhydes formique et acétique constitue donc un problème plus compliqué, et les recherches entreprises dans ce but n'ont pas mené jusqu'à présent à des résultats complètement satisfaisants. C'est pour ce motif que nous avons cherché une méthode nouvelle de différenciation et de détermination quantitative des aldéhydes formique et acétique en mélange.

Les résultats de nos recherches nous ont montré que l'étude comparative des vitesses de réaction des aldéhydes formique et acétique avec la dimédone peut conduire à l'élaboration d'une méthode de différenciation et de détermination quantitative de ces aldéhydes en mélange. Ces recherches nous ont montré aussi que la détermination de la vitesse de réaction des aldéhydes avec la dimédone est une opération commode, précise et rapide.

En effet, dans ce but nous avons préparé, pour chaque aldéhyde, une série de solutions à différents titres et nous avons déterminé le temps nécessaire pour l'apparition du précipité, à partir du moment où les solutions ont été traitées avec la dimédone. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau I.

TABLEAU I.

Concentration des solutions en aldéhyde	Temps nécessaire pour l'apparition du précipité de méthylène-bis-dimédone (en minutes) :	Temps nécessaire pour l'apparition du précipité d'éthylidène-bis-dimédone (en minutes) :
n/5	—	4 min. 45 sec.
n/10	—	9
n/20	—	10
n/25	—	19
n/50	1 min. 45 sec.	33
n/75	2 20	46
n/100	3 20	55
n/125	4 10	65
n/150	4 45	75
n/200	5 20	90
n/225	5 40	97
n/250	6	105
n/300	6 40	119
n/375	8	140
n/500	9 30	180
n/750	11 50	300
n/1000	14	—
n/1250	16	—
n/1500	20	—
n/2000	28	—
n/2500	35	—
n/5000	58	—
n/7500	75	—

A l'aide de ces données, nous avons construit les courbes des vitesses de réaction des aldéhydes formique et acétique avec la

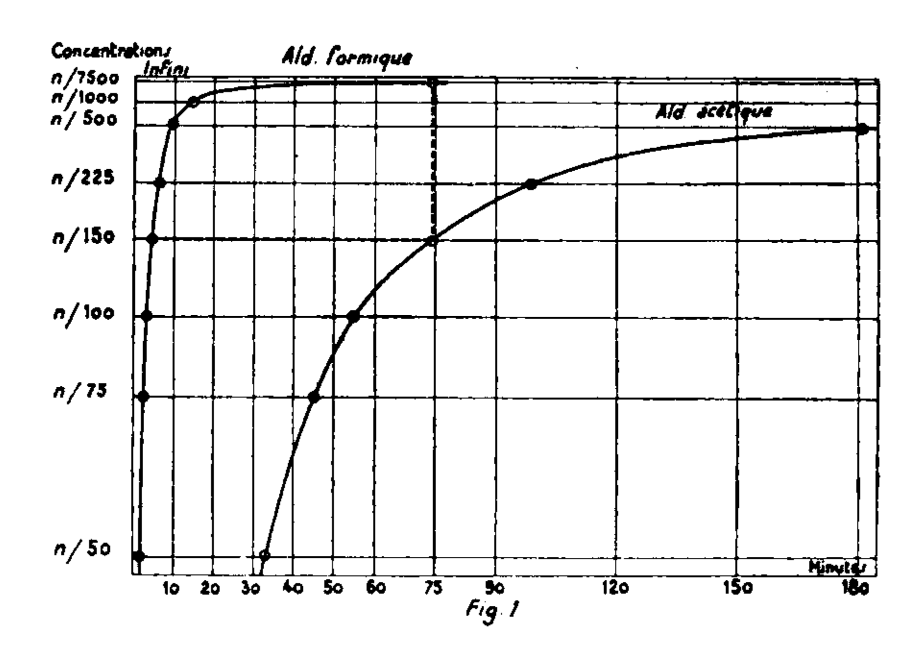


Fig. 1

dimédone (*fig.* 1). Les durées (en minutes) sont inscrites en abscisses, les concentrations en ordonnées (6).

L'examen des courbes des vitesses de réaction des deux aldéhydes avec la dimédone fournit les deux conclusions suivantes :

1° En connaissant, une fois pour toutes, les courbes des durées nécessaires pour l'apparition du précipité de méthylène-, ou respectivement d'éthylène-bis-dimédone, en fonction de la concentration en aldéhyde des solutions, on pourra déterminer — en mesurant le temps nécessaire pour l'apparition du précipité, — la concentration inconnue d'une solution quelconque d'aldéhyde formique ou acétique. Nous avons donc, par cette voie, la possibilité de déterminer directement et avec précision la concentration d'une solution d'aldéhyde formique ou acétique. Cette méthode est plus expéditive que les méthodes titrimétriques, gravimétriques ou colorimétriques actuelles pour le dosage du formol ou de l'aldéhyde acétique ; en outre, elle est plus précise.

2° En comparant les courbes des vitesses de réaction des aldéhydes formique et acétique avec la dimédone, on peut facilement constater qu'il y a une concentration au-dessous de laquelle le temps nécessaire pour l'apparition du précipité d'éthylidène-bis-dimédone est supérieur aux 75 minutes nécessaires pour que la précipitation du

(6) La fig 1 a été construite en adoptant les conventions suivantes : on choisit sur l'ordonnée un point arbitraire qui représente une dilution infiniment grande (marqué avec ∞ sur la *fig* 1) et un second point, plus proche de l'origine du système des coordonnées, qui représente une concentration quelconque parmi celles utilisées. Nous avons choisi pour ce second point la concentration *n*/50. Le segment ∞-*n*/50 représente la grandeur de la concentration *n*/50. La concentration *n*/100, représentant une solution deux fois plus diluée qu'une solution *n*/50, sera inscrite au milieu du segment ∞-*n*/50 ; la concentration *n*/500, représentant une solution dix fois plus diluée qu'une solution *n*/50, sera inscrite au dixième du segment ∞-*n*/50, à partir de ∞, etc.

formol sous forme de méthylène-bis-dimédone soit complète. Cette concentration correspond à la normalité $n/150$.

En considérant les vitesses de précipitation avec la dimédone des solutions d'aldéhydes à une concentration de $n/150$, l'étude comparative des courbes ci-dessus permet d'établir les conclusions suivantes :

a) Si la formation du précipité a lieu à 4 min. 45 sec. après le mélange des composants, la solution contient exclusivement du formol.

b) Si la formation du précipité a lieu après l'intervalle de 4 min. 45 sec., mais avant 75 min., à partir du moment où la solution des aldéhydes a été traitée avec celle de dimédone, la solution contient un mélange d'aldéhydes formique et acétique. La proportion des deux aldéhydes en solution est déterminée dans ce cas par le temps nécessaire à l'apparition du précipité : plus le moment de l'apparition du précipité est éloigné de 4 min. 45 sec., plus la concentration de la solution en formol est petite et plus la concentration en aldéhyde acétique est grande.

c) Si la formation du précipité a lieu seulement après 75 min., la solution contient exclusivement de l'aldéhyde acétique.

Ces conclusions tirées de l'étude comparative des vitesses de réaction des deux aldéhydes avec la dimédone permettent, comme on peut facilement le constater, d'élaborer une méthode de différenciation et de détermination quantitative des aldéhydes formique et acétique en mélange. En effet, dans ce but il suffit :

a) De déterminer la concentration en aldéhydes de la solution ;

b) De diluer jusqu'à une concentration de $n/150$ (ou à une autre concentration inférieure à $n/150$) la solution dont la concentration a été établie ;

c) De déterminer, à l'aide de la solution ainsi diluée, le temps nécessaire pour la formation du précipité bis-dimédonique. A ce temps correspond une concentration bien définie de la solution en formol.

Du point de vue pratique les opérations ci-dessus sont exécutées de la manière suivante :

a) La détermination de la concentration en aldéhydes d'une solution se fait à l'aide de la méthode iodométrique de Ripper (8). Le principe de la méthode consiste à traiter un volume bien déterminé de la solution des aldéhydes avec une solution de bisulfite de potassium de titre connu et à retitrer l'excès du bisulfite à l'aide d'une solution titrée d'iode. La différence trouvée, exprimée en cm³ de solution d'iode, mesure la concentration moléculaire en aldéhydes de la solution, en tenant compte qu'à I^2 correspond 1 mol. d'aldéhyde formique (30 g.) ou acétique (44 g.).

Dans le tableau II sont inscrites les concentrations centésimales des solutions d'aldéhydes formique et acétique et la concentration normale de celles-ci, correspondant au volume de solution d'iode $n/20$ qui a servi à l'oxydation des aldéhydes.

(7) Voir point (*b*) ci-dessous.

(8) RIPPER. *loc. cit.*

TABLEAU II.

Cm³ de solution n/20 d'iode (pour 100 cm³ de solution d'aldéhydes)	Concentration centésimale correspondante (g. p. 100 cm³ de solution) en aldéhyde — formique	acétique	Concentration normale correspondante de la solution d'aldéhydes
2000	1,50	2,20	n/1
1000	0,75	1,10	n/2
4000	0,30	0,44	n/5
200	0,15	0,22	n/10
100	0,075	0,11	n/20
80	0,060	0,088	n/25
40	0,030	0,044	n/50
26,66	0,020	0,0293	n/75
20	0,015	0,0220	n/100
16	0,012	0,0176	n/125
13,33	0,010	0,01465	n/150
10	0,0075	0,01100	n/200
8,88	0,0066	0,00976	n/225
8	0,0060	0,00880	n/250
6,66	0,0050	0,00733	n/300
5,33	0,0040	0,00583	n/375
4	0,0030	0,00440	n/500
2,66	0,0020	0,00293	n/750
2	0,0015	0,00220	n/1000
1,6	0,0012	0,00176	n/1250
1,33	0,0010	0,00146	n/1500
1	0,00075	0,00110	n/2000
0,8	0,00060	0,00088	n/2500
0,4	0,00030	0,00044	n/5000
0,26	0,00020	0,00029	n/7500

b) La dilution à *n*/150 de la solution, dont la concentration a été déterminée par la méthode de Ripper, se fait à l'aide de vases jaugés ; premièrement on ne dilue la solution que jusqu'à *n*/50, c'est-à-dire à une concentration trois fois plus grande. Cela à cause du fait que l'adjonction ultérieure du réactif (de la dimédone en solution aqueuse) détermine, dans les conditions de l'expérience, une dilution trois fois plus grande, à savoir *n*/150.

En étudiant l'allure générale de la courbe de la vitesse de réaction du formol avec la dimédone, on constate que jusqu'à la concentration *n*/225, le temps nécessaire à la formation du précipité est très court (la courbe est presque verticale). A cause de cela un expérimentateur peu exercé est exposé à de petites erreurs dans la détermination de la concentration par la mesure du temps nécessaire à l'apparition du précipité. Pour éliminer cette possibilité d'erreurs, on utilisera, dans les déterminations de la concentration par cette méthode, des solutions *n*/225 au lieu de *n*/150. Conformément aux considérations précédentes, la solution dont la concentration a été établie à l'aide de la méthode de Ripper sera diluée à *n*/75 au lieu de *n*/50. En ajoutant la solution du réactif, la solution *n*/75 est diluée à son tour à *n*/225, dans les conditions de l'expérience.

c) La détermination du temps nécessaire à l'apparition du précipité se fait de la manière suivante : 5 cm³ de solution aqueuse *n*/75 d'aldéhydes sont traités par 10 cm³ d'une solution de 6 g. de dimédone pure dans 1000 cm³ d'eau (9). On bouche l'éprouvette à l'aide

(9) La concentration des différentes solutions en réactif a été toujours la même (0,06 g. de dimédone dans 15 cm³ de solution), pour les différentes déterminations effectuées.

du doigt, on la renverse légèrement pour homogénéiser la solution et en même temps on déclenche le chronomètre (10). Quand on observe, dans la solution limpide et incolore, l'apparition du précipité cristallin (11), on arrête le chronomètre et on lit le temps. A la durée nécessaire pour l'apparition du précipité correspond une concentration définie en aldéhyde formique, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau III (colonnes 2 et 3).

TABLEAU III.

Temps nécessaire à l'apparition du précipité	Concentration en aldéhyde formique		Concentration centésimale en aldéhyde acétique, correspondant au retard dans l'apparition du précipité
	Concentration normale	Concentration centésimale correspondante	
5 min. 40 sec.	$n/225$	0,0066	—
6	$n/250$	0,0060	0,00098
6 40	$n/300$	0,0050	0,00244
8	$n/375$	0,0040	0,00391
9 30	$n/500$	0,0030	0,00538
11 50	$n/750$	0,0020	0,00684
14	$n/1000$	0,0015	0,00758
16	$n/1250$	0,0012	0,00802
20	$n/1500$	0,0010	0,00831
28	$n/2000$	0,00075	0,00868
35	$n/2500$	0,00060	0,00890
58	$n/5000$	0,00030	0,00939
75	$n/7500$	0,00020	0,00948

La différence entre la concentration centésimale en aldéhyde formique correspondant à la normalité $n/225$ et la concentration centésimale en aldéhyde formique correspondant au temps trouvé, multipliée par 1,4666 (12), donne la quantité (la concentration centésimale) de l'aldéhyde acétique contenu dans la solution $n/225$; cette dernière concentration centésimale est inscrite ansi dans le tableau III (colonne 4).

La concentration centésimale en aldéhydes formique et acétique trouvée de cette manière, multipliée par 3, donne la concentration exacte en aldéhydes formique et acétique de la solution d'aldéhydes diluée à $n/75$.

La figure N° 2, représentant la courbe de la vitesse de réaction du formol avec la dimédone, à partir de la concentration $n/225$, peut servir à la détermination directe de la concentration en aldéhyde formique correspondant au temps nécessaire à l'apparition du précipité bis-dimédonique.

En tenant compte du fait que la quantité minime d'aldéhyde formique qu'on peut déterminer avec une précision absolue par la méthode ci-dessus est de 0,0006 g. pour 100 cm³ de liquide (13), il

(10) La température des solutions a été dans tons les cas de 18-20° C

(11) Pour les petites concentrations (inférieures à $n/2000$ dans le cas de l'aldéhyde formique et à $n/250$ dans celui de l'aldéhyde acétique), l'apparition du précipité est observée à l'aide d'une loupe.

(12) Le facteur 1,4666 exprime le rapport des poids moléculaires des aldéhydes acétique (44) et formique (30).

(13) C'est-à-dire 0,0018 g. pour 100 cm³ de solution initiale (non diluée avec le réactif).

s'ensuit, comme on peut le voir dans le tableau III, que la méthode ainsi donnée ne permet le dosage de l'aldéhyde formique en mélange avec l'aldéhyde acétique que dans les cas où la quantité d'aldéhyde

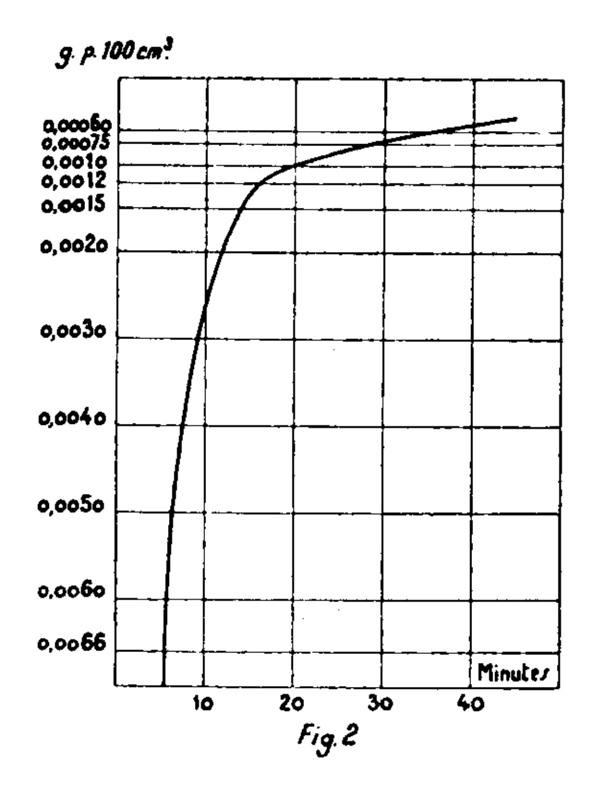


Fig. 2

formique est supérieure à 6,3 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes (14).

Pour déterminer l'aldéhyde formique même dans le cas où celui-ci se trouve en quantité inférieure à 6,3 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes, la détermination chronométrique sera répétée à l'aide d'une solution d'aldéhydes de la concentration $n/75$ (15); dans ce cas on peut déterminer l'aldéhyde formique jusqu'à une concentration de 2 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes.

La détermination est exécutée d'une manière analogue, en tenant compte seulement du fait que la solution $n/75$ est obtenue par

(14) En effet, du tableau III il résulte que, dans les conditions établies, si la solution $n/225$ ne contient que du formol, à cette concentration correspond une solution de 0,0066 g. de formol dans 100 cm³ de liquide. Mais si la solution $n/225$ contient aussi de l'aldéhyde acétique, le temps nécessaire à l'apparition du précipité détermine, d'après le tableau III, la proportion des aldéhydes. Pour la durée de 35 min., c'est-à-dire pour le cas où l'on atteint la limite de la précision absolue de la méthode, la solution $n/225$ contient 0,0006 g. de formol et 0,00890 g. d'aldéhyde acétique, à savoir 6,3 0/0 de formol et 93,7 0/0 d'aldéhyde acétique, par rapport à la quantité totale d'aldéhydes.

(15) Parce que à cette concentration, à côté de 0,0006 g. d'aldéhyde formique, qui précipitent après 35 min., la solution contient une quantité supérieure d'aldéhyde acétique, à savoir 0,02845 g. ou 2,06 0/0 d'aldéhyde formique et 97,94 0/0 d'aldéhyde acétique par rapport à la quantité totale d'aldéhydes.

l'adjonction de 10 cm^3 de réactif à 5 cm^3 d'une solution d'aldéhydes de concentration $n/25$. Au temps nécessaire pour l'apparition du précipité, trouvé dans ce cas, correspondent les quantités d'aldéhydes formique et acétique inscrites dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Temps nécessaire à l'apparition du précipité		Concentration en aldéhyde formique		Concentration centésimale en aldéhyde acétique, correspondant au retard dans l'apparition du précipité
		Concentration normale	Concentration centésimale correspondante	
2 min.	20 sec.	$n/75$	0,020	—
3	20	$n/100$	0,015	0,00733
4	10	$n/125$	0,012	0,01173
4	45	$n/150$	0,010	0,01466
5	20	$n/200$	0,0075	0,01833
5	40	$n/225$	0,0066	0,01965
6		$n/250$	0,0060	0,02053
6	40	$n/300$	0,0050	0,02200
8		$n/375$	0,0040	0,02346
9	30	$n/500$	0,0030	0,02493
11	50	$n/750$	0,0020	0,02640
14		$n/1000$	0,0015	0,02713
16		$n/1250$	0,0012	0,02757
20		$n/1500$	0,0010	0,02786
28		$n/2000$	0,00075	0,02823
35		$n/2500$	0,00060	0,02845
58		$n/5000$	0,00030	0,02889
75		$n/7500$	0,00020	0,02904

Cette seconde détermination à l'aide d'une solution $n/75$ ne sera exécutée que si la première détermination à l'aide d'une solution $n/225$ indique une concentration en aldéhyde formique inférieure à 6,3 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes (16).

Avec ces compléments la méthode que nous proposons est expéditive, précise et rapide; elle permet :

a) De doser l'aldéhyde formique dans les solutions aqueuses contenant même 0,0018 g. d'aldéhyde formique pour 100 cm^3 de liquide ;

b) De doser l'aldéhyde acétique dans les solutions aqueuses contenant au moins 0,05-0,07 g. d'aldéhyde acétique pour 100 cm^3 de liquide. Pour les concentrations inférieures à celle-ci, les déterminations sont moins précises et trop longues ;

c) De différencier et de doser un mélange d'aldéhyde formique et acétique, dans les solutions aqueuses contenant au moins 0,0018 g. d'aldéhyde formique pour 100 cm^3 de liquide, en proportion d'au moins 2 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes.

(16) En réalité, comme on peut le constater d'après les courbes des vitesses de réaction des aldéhydes avec la dimédone, la détermination à l'aide d'une solution $n/75$ pourrait être utilisée dans les cas où la proportion de l'aldéhyde formique en solution est inférieure à 25 0/0 par rapport à la quantité totale d'aldéhydes. Mais si la proportion de l'aldéhyde formique dépasse cette valeur, la détermination chronométrique à l'aide des solutions $n/75$ pourrait donner de petites erreurs, à cause des intervalles de temps trop courts. Dans ces cas, seule la détermination à l'aide des solutions $n/225$ constitue une méthode précise.

Quant à la dimédone, cette substance peut être fournie par le commerce ou préparée au laboratoire, de la manière suivante :

8 g. de sodium métallique sont dissous dans 90 cm³ d'alcool absolu ; à cette solution on ajoute, en agitant, 56 g. d'éther malonique, puis immédiatement après 30 g. d'oxyde de mésityle. Le ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, est chauffé ensuite à l'ébullition pendant 45 minutes, au bain-marie. Le produit de la réaction est traité par une solution concentrée de 20-22 g. d'hydroxyde de potassium, puis chauffé pendant 5 heures au bain-marie ; ensuite on neutralise avec de l'acide chlorhydrique et on élimine l'alcool par distillation au bain-marie. La solution, portée à 300 cm³ avec de l'eau distillée, est précipitée à l'ébullition par de l'acide sulfurique en excès ; la dimédone se sépare immédiatement à l'état d'une couche huileuse qui devient rapidement cristalline et peut être séparée, lavée, séchée et cristallisée dans l'eau ou l'alcool. La substance pure fond à 147-149°. Rendement : 32 g.

La dimédone procurée par le commerce ou fournie au laboratoire doit être bien purifiée par cristallisation dans l'alcool, si on l'utilise pour la détermination des aldéhydes formique et acétique et si la maison de produits chimiques ne peut pas livrer le réactif spécialement préparé dans ce but (dimédone d'après Ionescu-Slusanschi).

(Institut de recherches agronomiques de Roumanie
Station de chimie agronomique de Cluj.)

N° 85. — Sur les acridones (V). Nitro-3-phénylanthranile ; par Ioan TANASESCU et Eugen RAMONTIANU

(10.3.1933.)

Dans la synthèse des acridones obtenues par la condensation des *o*-nitrobenzaldéhydes avec les hydrocarbures aryliques sous l'action de l'acide sulfurique concentré, on admet, comme phase intermédiaire, la formation de phénylanthraniles, dont dérivent par isomérisation les acridones.

Dans le cas de la synthèse de la nitro-3-acridone on a réussi à isoler le nitro-3-phénylanthranile qu'on a identifié tant par l'analyse que par ses dérivés.

Des recherches antérieures ont établi que par la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec les hydrocarbures aryliques sous l'action de l'acide sulfurique concentré se forme comme produit principal le *nitro-3-acridone* (1). L'étude du mécanisme de formation des acridones dans cette synthèse (2) a précisé le rôle des anthraniles qui se forment comme phase intermédiaire : par l'isomé-

(1) I. Tanasescu, *Bull. Soc. Chim.* 1927, t. 41, p. 528.
I. Tanasescu et Maria Macarovici, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1295.

risation (3) de ces anthraniles sous l'action des vapeurs nitreuses mises en liberté par les nitrobenzaldéhydes mêmes, se forment les acridones. Cette réaction a été mise aussi en évidence récemment par Kurt Lehmstedt (4), qui, dans le cas de la condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec le benzène en ajoutant du nitrite de sodium, a réussi à obtenir l'acridone avec des rendements appréciables.

Dans le cas de la synthèse de la nitro-3-acridone, on n'avait pas rénssi à isoler le nitro-3-phénylanthranile, qui, vu le mécanisme mentionné (2), aurait dû se former comme phase intermédiaire. Récemment Kurt Lehmstedt a tenté aussi, sans réussir, d'isoler cette substance (5).

En reprenant cette synthèse (1) et en modifiant la technique de la séparation des substances formées dans la condensation du dinitro-2.4-benzaldéhyde avec le benzène, nous avons réussi à isoler, en quantité appréciable, le nitro-3-phénylanthranile.

En effet, par extractions répétées avec du benzène de la masse brute (voir la partie expérimentale) et par recristallisation dans l'éther acétique et alcool éthylique à 95 0/0, on peut isoler facilement le nitro-3-phénylanthranile (I).

Les constantes physiques de cette substance sont très rapprochées de celles de la dinitro-2-4-benzophénonc qui se forme aussi dans cette réaction. En effet, le nitro-3-phénylanthranile fond à 174°, la dinitro-2.4-benzophénone parfaitement pure à 169°, et ces deux corps ont approximativement la même solubilité dans l'alcool éthylique. On explique de la sorte la difficulté de leur séparation.

Le nitro-3-phénylanthranile a une faible teinte jaune crème ; avec Cl^2Hg, en solution dans l'éther acétique, il engendre un complexe qui fond à 190° et sous l'action du nitrite de sodium s'isomérise en nitro-3-acridone.

Par réduction avec Cl^2Sn et l'acide chlorhydrique concentré, on obtient l'amino-3-phénylanthranile (II) substance jaune citron qui fond à 135-136° et qui avec Cl^2Hg, en solution dans l'éther acétique, engendre facilement un complexe qui fond à 192°. Par la benzoylation de cette amine, on obtient le benzoyl-amino-3-phénylanthranile, substance incolore qui fond à 260°.

Par la réduction de l'amino-3-phénylanthranile (II) avec de la poudre de zinc en solution alcoolique et en présence de Cl^2Ca, on obtient la diamino-2.4-benzophénone (III).

(3) E. Bamberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **42**, p. 1716; voir aussi t. **42**, p. 591.
(4) K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **65**, p. 834, t. **65**, p. 999.
(5) K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **65**, p. 1001.

(III) C_6H_5—CO—$C_6H_3(NH_2)_2$ (2.4)

Cette réaction est caractéristique pour les phénylanthraniles (6).

La diamino-2.4-benzophénone est une substance jaune qui fond à 132° et qui par benzoylation engendre la dibenzoyl-diamino-2.4-benzophénone, substance incolore, qui fond à 201°.

Pour identifier la diamino-2.4-benzophénone, nous avons tenté d'obtenir cette substance par la réduction directe de la dinitro-2.4-benzophénone. A cette occasion nous avons observé que le comportement de cette substance envers les réducteurs est différent. En effet, si on effectue la réduction à l'aide du Cl^2Sn en milieu chlorhydrique concentré, on obtient avec de bons rendements l'amino-3-phénylanthranile (II). On explique la formation de cette substance par le fait qu'il peut précipiter presque quantitativement sous forme de complexe avec Cl^2Sn.

Des recherches préalables nous autorisent à admettre que cette méthode de réduction est susceptible d'une grande généralisation dans la synthèse des anthraniles.

En effet, par réduction dans les mêmes conditions de l'o-nitro-acétophénone, ou obtient le méthylanthranile.

En effectuant la réduction de la dinitro-2.4-benzophénone avec de la poudre de Zn en solution alcoolique et en présence de Cl^2Ca, on obtient la diamino-2.4-benzophénone (III) identique à celle qu'on obtient par la réduction dans les mêmes conditions de l'amino-3-phénylanthranile.

Par réduction dans les mêmes conditions (poudre de Zn, alcool, Cl^2Ca) du nitro-3-phénylanthraniie on obtient toujours la diamino-2.4-benzophénone (III).

Partie expérimentale.

Nitro-3-phénylanthranile : $C^{13}H^8O^3N^2$.

5 g. de dinitro-2.4-benzaldéhyde sont dissous dans 20 cm³ de benzène pur. On ajoute 15 cm³ d'acide sulfurique concentré, agite et laisse en repos 24 heures. La solution benzénique contient la dinitro-2.4-benzophénone.

La solution sulfurique presque noire est versée dans un litre d'eau. Il précipite une substance rouge brique, qu'on filtre. On extrait cette substance avec du benzène à l'ébullition ; l'acridone qui ne s'y dissout pas est filtrée.

Par évaporation du benzène il reste une substance rouge brique, qu'on fait recristalliser dans une petite quantité d'éther acétique. On enlève de la sorte les traces d'acridone qui est pratiquement insoluble dans l'éther acétique. On fait recristalliser ensuite dans

(6) A. Kliegl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 41, p. 1846 ; T. Zincke et W. Prenntzell, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 38, p. 4117. — T. Zincke et K. Siebert, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 39, p. 1930 ; Ioan Tanasescu et Al. Silberg, *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. 51, p. 1359.

l'alcool éthylique à 96 0/0 et on obtient de la sorte le nitro-3-phénylanthranile, cristallisé en aiguilles faiblement colorées en jaune et qui fondent à 174-175°. Rendement : 1,6 g.

La substance est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune et une faible fluorescence verte ; par dilution avec de l'eau, la substance initiale reprécipite. Insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans les alcalis, pas même à l'ébullition. Très soluble dans l'éther acétique, le chloroforme, le benzène, moins soluble dans l'éther et peu soluble surtout à froid dans l'alcool éthylique et la benzine.

Analyse. — Subst., 0,002710 g. ; CO^2, 0,006455 g. H^2O, 0,00090. — Trouvé : C 0/0, 64,96 ; H 0/0, 3,69. — Calculé pour $C^{13}H^8O^3N^2$: C 0/0, 64,96 ; H 0/0, 3,35. — II. Subst., 0,004385 g. ; N^2, 0,468 cm³ (à 23° sous 730 mm.). — Trouvé : 11,72. — Calculé : 11,67.

On obtient le complexe mercurique du nitro-3-phénylanthranile de la manière suivante : la substance dissoute dans l'éther acétique est additionnée d'une solution concentrée de chlorure mercurique toujours dans l'éther acétique. On chauffe jusqu'à l'ébullition une minute ; par refroidissement il se dépose le complexe jaune qui fond à 190° avec préalable décomposition à 185°.

Analyse. — Subst., 0,009725 g. ; N^2, 066, cm³ (à 18° sous 734 mm.). Trouvé: 7,35 — Calculé pour $C^{13}H^8O^3N^2$ + 1/2 HgCl : N 0/0, 7,45.

Amino-3-phénylanthranile : $C^{13}H^{10}ON^2$.

A. — Réduction du nitro-3-phénylanthranile. Dans une solution de 2,8 g. de chlorure stanneux dans 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on introduit, par petites portions et en agitant continuellement, 0,4 g. de nitro-3-phénylanthranile. Chaque fois qu'on introduit une portion de nitroanthranile, la solution chlorhydrique entre en ébullition. Cette opération s'effectue en 5 minutes environ. Déjà à chaud, commence la formation du sel double. Après refroidissement. on ajoute 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, filtre et lave avec de l'acide chlorhydrique à 15 0/0. On dissout le complexe dans l'eau, et la solution chaude est traitée avec des alcalis ; la base précipite immédiatement en flocons jaunes. On filtre et recristallise une fois daus la benzine (portion 100-120°) et ensuite plusieurs fois dans l'alcool éthylique 25 0/0. Pure, la substance est une poudre cristalline, jaune, qui fond à 135-136°. Très soluble dans l'éther acétique, l'acétone, l'alcool éthylique, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, avec une faible fluorescence verte. Difficilement soluble dans le benzène surtout à froid.

Analyse. — I. Subst., 0,002800 g. ; CO^2, 0,007580 g. ; H^2O, 0,801240 g. — Trouvé : C 0/0, 73,83 ; H 0/0 4,92. — Calculé pour $C^{13}H^{10}ON^2$: C 0/0, 74,24 ; H 0/0, 4,79. — II. Subst., 0,004470 g. ; N^2, 0,55 cm³ (à 22° sous 734 mm.). — Trouvé : 13,47. — Calculé. 13,32.

Avec le chlorure mercurique il engendre un complexe qu'on obtient en traitant une solution concentrée d'amino-3-phénylanthranile dans l'éther acétique avec une solution concentrée de Cl^2Hg

dans l'éther acétique. Il précipite immédiatement le complexe jaune qu'on filtre et lave avec un peu d'éther acétique, F. 192°.

Analyse. — Subst., 0,006410 g. ; N^2. 0,235 cm^3 (à 22° sous 727 mm.). — Trouvé : 3,97. — Calculé pour $C^{13}H^{10}ON^2 + Cl^2Hg$: N 0/0, 3,73.

B. — Réduction de la dinitro-2.4-benzophénone. On effectue cette réduction de la même manière que la précédente. On obtient toujours l'amino-3-phénylanthranile. F. 135-136°.

Analyse. — I. Subst., 0,003215 g.; CO^2, 0,008695 g. ; H^2O, 0,001520 g. — Trouvé : C 0/0, 73,76 ; H 0/0, 5,25. Calculé pour $C^{13}H^{10}ON^2$: C 0/0, 74,24 ; H 0/0, 4,79. — II. Subst., 0,004330 g. ; N^2 0,52 cm^3 (à 18° sous 745 mm.). — Trouvé : 13,53. — Calculé : 13,30.

Benzoylamino-3-phénylanthranile : $C^{20}H^{14}O^2N^2$. 0,1 g. de substance obtenue soit par la réduction du nitro-3-phénylanthranile, soit par la réduction de la dinitro-2.4-benzophénone, est traité avec 15 cm^3 HONa à 10 0/0 et 0,4 g. chlorure de benzoyle. On agite et laisse en repos 4 heures. Ensuite on filtre et fait recristalliser dans l'alcool éthylique à 95 0/0. Dans tous les cas on obtient une substance incolore, sous la forme d'une poudre cristalline qui fond à 260° avec décomposition préalable.

Analyse. — I. Subst., 0,002910 g. ; CO^2, 0,008165 g. ; H^2O, 0,001280 g. — Trouvé : C 0/0, 76,53 ; H 0/0, 4,88. — Calculé pour $C^{20}H^{14}O^2N^2$: C 0/0, 76,39; H 0/0, 4,49. — II. Subst., 0,005090 g. ; N^2, 0,41 cm^3 (à 18° sous 741 mm.). — Trouvé : 9,02. — Calculé : 8,93.

Diamino-2.4-benzophénone : $C^{13}H^{12}ON^2$.

A. — Réduction de l'amino-3-phénylanthranile : 0,6 g. amino-3-phénylanthranile sont traités par 50 cm^3 d'eau bouillante, un peu de chlorure de calcium, 5 cm^3 d'alcool 95 0/0 et 4 g. poudre de Zn. On maintient le tout en ébullition pendant une heure et demie.

Ensuite la solution encore chaude est filtrée. De la solution filtrée précipite une substance jaune qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 20 0/0, fond à 132°. La masse de Zn filtrée contient encore une quantité appréciable de substance qu'on extrait avec de l'alcool.

La substance est faiblement jaune et facilement soluble dans la plupart des solvants usuels. Difficilement soluble dans la benzine, surtout à froid.

Analyse. — I. Subst., 0,00330 g.; CO^2, 0,008970 g.; H^2O, 0,001680 g. — Trouvé : C 0/0, 73,79 ; H 0/0, 5,62. — Calculé pour $C^{13}H^{12}ON^2$: 73,52 ; H 0/0, 5.69. — II. Subst., 0,004470 g. ; N^2, 0,55 cm^3 (à 22° sous 734 mm.). — Trouvé : 13,47 — Calculé : 13,23.

B. — Réduction de la dinitro-2.4-benzophénone : On procède de la même manière et on obtient la même substance. F. 132°.

C. — Réduction du nitro-3-phénylanthranile : On procède de la même manière et on obtient la même substance. F. 132°.

Dibenzoyl-diamino-2.4-benzophénone : $C^{27}H^{20}O^3N^2$. 0,1 g. de substance est traité par 20 cm^3 HONa à 10 0/0 et 0,5 cm^3 de chlorure de benzoyle. On agite et laisse ensuite en repos 4 heures. On filtre

et par recristallisation dans l'alcool éthylique à 95 0/0 on obtient une poudre blanche qui fond à 201°.

Analyse. — I. Subst., 0,003890 g.; CO^2, 0,011000 g.; H^2O, 0,001840 g. — Trouvé: C 0/0, 77,12. H 0/0, 5,29. — Calculé pour $C^{17}H^{10}O^3N^2$: C 0/0, 77,10; H 0/0, 4,79. — II. Subst., 0,006930 g.: N^2, 0,42 cm³ (à 20° sous 734mm.). — Trouvé : 6,68. — Calculé: 6,68.

(Institut de Chimie de Cluj, Roumanie).

N° 86. — Une nouvelle théorie chimique: ses origines, son contenu et ses conséquences; par M. Albert GOSSELIN.

(11.3.1933.)

Dumas a exposé dans sa 17° leçon de philosophie chimique les 2 conceptions possibles des structures moléculaires : celle où l'on considère tous les atomes comme liés directement les uns aux autres et celle où l'on envisage l'existence de groupements ou de molécules plus simples à l'intérieur de la molécule complexe.

La théorie chimique actuelle s'inspire de la première de ces conceptions, la nouvelle théorie, de la seconde.

En effet trois idées essentielles la caractérisent :

1° La faculté de combinaison des molécules ;

2° L'existence d'un atome (ou groupe d'atomes) central dans chaque molécule;

3° L'existence de plusieurs sortes de liaisons non comparables entre elles.

Ces idées sont familières bien qu'aucune d'entre elles ne figure dans la théoric actuelle. Elles ne sout guère discutées à l'intérieur de domaines restreints. La nouvelle théorie leur donne une portée générale. Voyons comment elles se sont introduites dans la science.

Existence d'un atome central.

On peut faire remonter l'idée d'atome central jusqu'à celle des atomes ou radicaux polyatomiques de Williamson (*J. Chem. Soc.*, t. **4**, p. 350; 1851) ou aux types mixtes du système final de Gerhardt (1857).

Cette idée toutefois n'a jamais été adoptée d'une façon générale.

Vers 1891 Werner reprit cette conception en édifiant sa théorie des complexes minéraux. Les nombreux composés qui résultent de l'addition des sels sur les combinaisons simples des éléments lourds électropositifs ne peuvent en effet se comprendre avec les formules en chaînes.

Il est manifeste, dans ce cas, que l'atome lourd est capable de fixer directement non seulement des atomes, mais des ions et des molécules en nombre considérable.

Faculté de combinaison des molécules.

Berzélius disait que les acides libres renfermaient une certaine quantité d'eau; Gay-Lussac et Thénard en 1811 parlaient des hydrates de carbone; en 1828, Dumas et Boullay dans leur théorie de l'éthérine, considèrent l'alcool et l'éther comme formés d'eau et de gaz oléfiant, le chlorure d'éthyle comme conteuant de l'acide chlorhydrique, etc. Ainsi la faculté de combinaison des molécules semblait être, pour les créateurs de la chimie, une chose évidente et toute naturelle.

Berthelot en 1872, dans son traité de chimie organique, fonde les constitutions sur la synthèse et cherche à conserver dans les formules trace des générateurs. Il écarte pour cet usage l'emploi des radicaux fictifs de Liebig et met en évidence des corps réels. Ainsi il remplace 2 hydrogènes du méthane par H^2O et ClH pour former l'alcool méthylique et le chlorure de méthyle; deux hydrogènes de l'éthane successivement par ClH, Cl^2, H^2O, $C^2H^4O^2$, NH^3, O^2 pour former le chlorure d'éthyle, le chlorure d'éthylène, l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'éthylamine et l'acide acétique, par O pour former l'aldéhyde.

Il note que ce genre de notation conduit à écrire l'éthane lui-même $CH^2(CH^4)$.

Ces conceptions furent abandonnées rapidement devant le succès des formules atomiques de valence. L'idée de substitution, puis celle de radical furent précisées et leur application généralisée. Le radical lui-même, d'abord doué d'une existence réelle, ne fut plus considéré par la suite que comme une entité commode; dans nos formules actuelles il ne subsiste plus que des atomes.

Cependant de nombreuses combinaisons, qui ne rentrent pas dans le cadre de la théorie actuelle, sont considérées comme contenant des molécules: nul ne met en doute que les hydrates contiennent H^2O, les ammines NH^3, que d'autres corps cristallisés contiennent des molécules d'alcool, d'éther, etc., combinées.

Pfeiffer a mis en évidence une série de combinaisons d'addition des aldéhydes, des acides, des cétones, etc., avec les molécules des hydracides et des dérivés halogénés métalliques; Reddelien obtint de même de nombreux composés d'addition de l'acide nitrique. Nef au cours de l'étude des cyanures, Wieland à l'occasion de celle de la nitration de l'éthylène, ont signalé la fixation de nombreuses molécules minérales et organiques.

Frémy par la découverte des cobaltammines (1851), puis des chromammines (1858), Werner dans ses travaux sur les complexes minéraux ont donné d'innombrables exemples de molécules fixées sur des atomes métalliques.

Enfin l'étude du mécanisme des réactions a conduit à la conception générale suivante, maintenant presqu'universellement adoptée; toute substitution est précédée d'une addition. Les composés ainsi formés temporairement possèdent naturellement un degré de saturation qui dépasse la saturation ordinaire des valences et ne peuvent être écrits sans l'aide d'hypothèses accessoires telles que valences secondaires, valences partielles, etc. Leur étude prend de

jour en jour plus d'importance, tant au point de vue des réactions chimiques que de l'adsorption et de la catalyse, et conduit à admettre des fixations de molécules de plus en plus nombreuses.

Diversité des liaisons.

En 1780, Carlisle et Nicholson décomposent l'eau au moyen du courant électrique, Berzélius et Ilinsinger les solutions salines, ammoniacales ou sulfuriques. En 1808, Davy électrolyse les alcalis fondus et découvre le sodium et le potassium. Dans l'enthousiasme de ces découvertes successives les chimistes ne doutent plus que l'affinité chimique soit de nature électrique et la théorie de Berzélius domine bientôt la chimie entière. Mais la plupart des corps résistent à l'électrolyse et la théorie dualistique ne peut se maintenir.

Cependant en 1834, Faraday relie la valence quantitativement aux phénomènes électriques : Arrhénius en 1887, par sa célèbre théorie de l'ionisation, réussit dans l'explication des propriétés particulières des électrolytes et ouvre aux chimistes une voie toute nouvelle en distinguant les liaisons ionisables et les liaisons non ionisables.

Il était dès lors apparent que l'affinité chimique comprenait deux forces de natures différentes (1), l'une électrique, l'autre non polaire, mais cette distinction ne pénétra pas dans les formules.

Quelques années plus tard, Werner présentait une théorie complète des acides et des bases et parvenait, grâce à la considération constante des phénomènes électriques, à l'importante notion nouvelle d'indice de coordination.

Travaux de Werner.

Nos trois aperçus historiques convergent tous vers l'œuvre considérable de Werner, dont la connaissance est indispensable à l'intelligence de la nouvelle théorie chimique. Aussi allons-nous retracer maintenant l'essentiel de ses conceptions et de ses résultats (2).

Valence et affinité. — Werner considère la répartition de l'affinité des atomes en un nombre fixe de valences comme conduisant à des difficultés insurmontables ; il admet au contraire que l'affinité d'un atome peut se répartir d'une manière quelconque selon les atomes fixés. D'autre part la saturation de ses valences n'épuise pas ses facultés de combinaison ; en effet Werner constate qu'il peut encore entrer dans des composés plus complexes : par exemple les oxydes acides se combinent aux oxydes basiques pour former des sels, les composés halogénés ont tendance à former des sels doubles, les sulfures des sulfosels, etc. L'atome dans tous ces composés binaires possède donc une affinité résiduelle notable ; mais celle-ci ne permet que la fixation de molécules et non d'atomes, elle possède un caractère particulier. Werner l'exprime en disant qu'elle fait apparaître une ou plusieurs valences secondaires de nature différente de celle des valences principales.

Les atomes centraux des deux molécules binaires s'unissent par une valence secondaire ; Werner écrit :

$$O^3S...OH^2 \qquad O^3S...ClH \qquad O^3S...NH^3$$
$$Cl^4Pt...ClH \qquad Cl^4Pt...OH^2 \qquad Cl^4Pt...HCl$$
$$\quad ...ClH \qquad\qquad ...OH^2 \qquad\qquad ...OH^2$$

Il montre ensuite expérimentalement que l'on doit considérer toutes ces molécules comme fixées directement sur l'atome central de l'une d'elles :

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} > Pt \begin{matrix} OH^2 \\ ClH \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} > Pt \begin{matrix} HCl \\ OH^2 \end{matrix}$$

et étudie des centaines d'exemples.

Le cas des sels ammoniacaux est particulièrement net. A côté des formules suivantes qui correspondent à la valence ordinaire et à la conception de liaison moléculaire :

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} > N < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \qquad (NH^3)\ (ClH)\ ,$$

Werner place la formule de valence secondaire: $H^3N...HCl$ dans laquelle il relie l'azote et l'H acide par une valence secondaire.

Mais il ne s'arrête pas là dans son analyse de la molécule $ClNH^4$. Il l'envisage également sous le jour de ses propriétés électriques.

On sait que la fixation d'un NH^3 sur ClH ne change pas les propriétés de la liaison Cl à H et que celle-ci reste ionisable après comme avant. Werner sépare cette liaison ionisable de toutes les autres qui ne le sont pas et écrit finalement : [HHHN...H]Cl.

Cette formule contient deux parties : 1° les atomes entre crochets liés directement à l'atome central soit par des valences principales, soit par des valences secondaires ou atomes de la première sphère ; 2° les atomes qui ne sont liés qu'indirectement au reste de la molécule sans qu'on puisse préciser sur quel atome ils sont plus particulièrement fixés ou atomes ionisables de la deuxième sphère.

Ce type de formule étendu à toutes les combinaisons complexes exprime exactement leurs caractères chimiques, électrolytiques et leurs isoméries.

Indice de coordination.

Werner appelle indice maximum de coordination le nombre maximum d'atomes, de groupements, de molécules, qui peuvent être fixés dans la première sphère. Il montre sur de très nombreux exemples qu'en comptant tous les constituants pour 1 quelle que soit d'ailleurs leur valence habituelle, ce nombre est égal à 6 pour la plupart des atomes centraux. Seuls le carbone et l'azote ont un indice égal à 4.

L'ionisation.

Werner a mis en évidence la loi suivant laquelle des atomes peuvent passer de la première sphère dans la seconde, c.-à-d. devenir ionisables.

Si l'on considère avec lui nne combinaison coordinativement saturée telle que $Cl^4Pt(NH^3)^2$ et que l'on fasse agir NH^3 on obtient successivement les composés suivants:

$Cl^4Pt(NH^3)^3$ $Cl^4Pt(NH^3)^4$ $Cl^4Pt(NH^3)^5$ $Cl^4Pt(NH^3)^6$

Pour expliquer l'addition d'ammoniaque sur l'atome saturé de Pt, force est de considérer que des atomes précédemment fixés dans la première sphère sont passés dans la seconde. Et, en effet si l'on mesure la conductibilité électrique de ces combinaisons en solution, on trouve que celle-ci est considérablement augmentée à chaque addition nouvelle d'ammoniaque et que cette augmentation est due à la présence d'ions Cl ; on écrira donc :

$[Cl^3Pt(NH^3)^3]Cl$ $[Cl^2Pt(NH^3)^4]Cl^2$ $[ClPt(NH^3)^5]Cl^3$ $[Pt(NH^3)^6]Cl^4$

Ainsi toute addition de molécules ou d'atomes dans la première sphère déjà saturée déterminera obligatoirement l'ionisation d'un atome existant dans cette sphère.

Tels sont les points principaux de la doctrine de Werner. Nous retrouvons dans un ensemble homogène les trois idées fondamentales citées au début:

1° Formules centrées ;

2° Présence non seulement d'atomes mais aussi de molécules telles que O^2, NH^3, H^2O, ClH, etc ;

3° Distinction systématique de deux sortes de liaisons.

Si d'une part la théorie de Werner change peu la façon d'envisager les combinaisons usuelles de valence, d'autre part en s'écartant résolument de ce concept étroit elle permet une systématique simple et complète de très nombreuses combinaisons jusque-là inaccessibles aux théories chimiques ; c'est incontestablement le plus grand progrès réalisé depuis les origines de la valence.

Il n'en est pas moins vrai qu'elle contient de nombreuses obscurités.

La distinction entre valences principales et valences secondaires est souvent peu nette et Werner lui-même admet qu'il peut exister des valences à caractères intermédiaires. Enfin son champ utile d'action se trouve limité pratiquement à quelques composés minéraux et aux complexes puisque l'indice de coordination 4 que Werner assigne au carbone donne en chimie organique les mêmes résultats que la valence 4.

Arrêtons là notre raccourci historique pour montrer maintenant les caractères particuliers de la nouvelle théorie chimique.

Nouvelle théorie chimique (3).

Contrairement à la théorie actuelle, cette théorie ne développe pas une conception particulière; elle part de la notion très vague

d'une molécule centrée pour atteindre par une longue induction au contact des faits expérimentaux les plus généraux à quelques lois nouvelles mais très simples. Ces lois n'en excluent pas d'autres, encore inconnues, qui permettront des développements ultérieurs en harmonie d'ailleurs avec les principes fondamentaux,

Le second trait de la nouvelle théorie est d'être générale, c.-à-d. d'envisager la chimie entière : complexes, minérale, organique, sous un aspect unique : de tout écrire avec les mêmes formules, les mêmes lois. Ceci n'avait pas encore été réalisé.

Enfin il faut ajouter que cette théorie relie étroitement les constitutions et l'énergétique des réactions chimiques; qu'elle trouve par conséquent la source et la raison profonde de ses succès dans la solidité même de la thermodynamique.

Voyons tout d'abord comment les 3 idées fondamentales peuvent être étendues à toute la chimie.

Généralisation de l'idée d'atome central.

A côté de nombreuses molécules actuellement centrées, il en existe qui le deviennent naturellement lorsqu'on remplace la valence par l'indice de coordination ; enfin les molécules beaucoup plus complexes que l'on rencontre en organique se formulent avec non plus un atome central, mais avec un noyau complexe sur lequel tous les constituants sont fixés. Dans les séries grasses homologues, par exemple, les premiers termes sont centrés sur un atome C jusqu'à 6 constituants, puis sur un noyau C^2 jusqu'à 10 constituants, etc. On en trouve une preuve frappante en traçant les courbes de propriétés physiques en fonction du logarithme du poids moléculaire.

Si l'on porte en ordonnées le logarithme du P. Eb., du P. F., de la viscosité, de la solubilité à température déterminée, etc., on obtient des faisceaux de droites qui se coupent aux points d'indices 6, 10, etc.

Ces indices sont les mêmes que ceux adoptés dans la théorie des complexes, ce qui justifie l'unification des formules (4).

Généralisation de la faculté de combinaison des molécules.

Ne rencontre-t-on pas en organique comme en minérale de nombreux exemples de fixation de molécules ; tandis qu'elles restent entières dans les complexes, les nécessités de la valence les découpent dans les formules organiques.

Si l'on fixe H^2O sur $CH^2{=}CH^2$ on écrit $CH^3{-}CH^2OH$ tandis que si l'on fixe H^2O sur SO^4H^2 on écrit SO^4H^2,H^2O ; cependant les énergies mises en jeu sont presque les mêmes et les températures de réaction peuvent être rendues identiques. On peut fixer et enlever H^2O sur l'éthylène, la remplacer par ClH, CNH, etc., il n'y a donc aucune raison pour ne pas unifier les formules ; la seule hypothèse qui y fasse actuellement obstacle est celle des liaisons multiples de Kékulé : nous la rejetterons.

En minérale même de nombreuses molécules sont découpées arbitrairement au moment de leur fixation. Les molécules des

éléments se fixent souvent tout entières ; c'est ce qu'exprime la loi de la parité de la valence. Deux atomes d'halogènes se fixent et se détachent à la fois sur Cl I, Cl^3P, avec une grande facilité.

Connaissant l'énergie de liaison considérable des molécules Cl^2, Br^2 et leur grande stabilité, pourquoi supposer que ces molécules se dissocient pour donner naissance à des liaisons beaucoup plus faibles ?

N'est-il pas beaucoup plus proche de l'expérience d'admettre au contraire que c'est la molécule Cl^2, Br^2 qui s'est fixée ?

Werner n'a pas signalé de molécules H^2, Cl^2, Br^2, mais il a montré que les groupements O^2 ne prenaient qu'une place dans la sphère de coordination et il les a considérés comme des molécules d'oxygène.

L'ionisation en général.

Distinguons toutes les liaisons ionisables. En dehors des sels et des complexes elles sont très rares. Elles témoignent cependant de l'affinité électrique des atomes et déterminent la valence électrochimique ou électrovalence. Devons-nous admettre avec de nombreux auteurs que dans la majorité des composés cette valence ne soit pas satisfaite ?

L'acide chlorhydrique anhydre par exemple ne conduit pas le courant tandis que son complexe avec l'eau se scinde en ions. La liaison électrique entre H et Cl que l'on rompt dans le complexe ne doit-elle pas exister à fortiori dans l'acide chlorhydrique ?

Dans les complexes l'apparition d'une liaison ionisable correspond à l'addition d'un constituant au delà d'une certaine saturation de la sphère de coordination. Si l'on ajoute des constituants, eux-mêmes non ionisables, le nombre maximum de liaisons ionisables apparues est précisément égal à la valence électrique de l'atome central (Werner) ; on dévoile alors toutes les liaisons électriques de l'atome central.

Toutes ces liaisons existaient donc, mais voilées, dans le complexe sans liaisons ionisables. Nous admettrons qu'elles y étaient superposées à des liaisons de nature non électrique qui maintenaient les atomes liés même dans un champ électrique.

L'ionisation devient alors une substitution partielle : l'addition d'un constituant déplace à son profit la partie non électrique de la liaison mixte d'un atome et celui-ci ne reste plus lié que par la partie électrique.

Nous appellerons liaison polaire la liaison de nature électrique ou liaison ionisable et liaison stérique la liaison insensible au champ électrique. La liaison mixte résultera de la superposition des deux liaisons ci-dessus.

Lois générales.

Les deux sortes de liaisons que comporte la nouvelle théorie sont donc parfaitement distinctes par leur nature même : il leur correspond deux lois indépendantes d'organisation moléculaire :

L'*électrovalence*, définie par la charge des ions selon la loi de Faraday, fixe le nombre maximum de liaisons polaires.

La *stéréovalence* ou indice de coordination de Werner fixe le nombre maximum de liaisons stériques.

Ainsi la valence ordinaire réduite à la valence polaire définie par une charge électrique mesurable et l'indice de coordination défini par Werner sont les deux constantes chimiques fondamentales de l'atome.

Les liaisons intramoléculaires.

Les liaisons qui unissent les constituants à l'atome central, dans les formules établies suivant l'ensemble des principes précédents, peuvent être calculées à l'aide des données thermochimiques. Si l'on considère les espèces chimiques à l'état gazeux, aux environs de la température ordinaire, on constate que ces liaisons ne dépendent que des atomes ou groupes d'atomes liés et de la nature de la liaison. Autrement dit :

Les liaisons intramoléculaires de divers constituants sur un atome central sont indépendantes les unes des autres.

Elles conservent une valeur constante malgré des additions ou des soustractions quelconques.

Les conséquences de cette loi sont extrêmement importantes :

On pourra calculer tout d'abord les chaleurs de liaison au moyen d'un nombre égal de chaleurs de formation expérimentales ; ensuite toutes les autres chaleurs de formation seront déterminées par les formules ; aussi l'établissement de la formule d'un corps devra-t-il être toujours sanctionné par la vérification de sa chaleur de formation. Ce contrôle quantitatif limite considérablement les erreurs d'interprétation qui sont toujours possibles lorsque l'on considère des réactions chimiques plus ou moins simples et qu'on veut en déduire des constitutions.

Il élimine les possibilités de transpositions, de migrations ou de tautomérie qui donnent un caractère si élastique aux formules organiques actuelles.

Enfin les valeurs mêmes des chaleurs de liaison obtenues ne sont entachées d'aucune constante arbitraire et elles se relient directement aux réactions et aux équilibres chimiques par les lois de la thermodynamique et en particulier par la loi de constance d'entropie de M. Matignon.

Détermination des constitutions.

Sous le jour des principes ci-dessus nous allons déterminer les constitutions et les liaisons des principaux composés de l'oxygène, du chlore, de l'azote et du carbone (*).

(*) Dans ce qui suit nous représenterons une liaison polaire par un point et une liaison stérique par un trait ; une liaison mixte s'écrira donc avec un trait et un point.

Oxygène.

Le composé d'oxygène le plus simple est l'ozone O^3. Sa formule cyclique actuelle est loin d'exprimer qu'il agit généralement en fixant un atome d'oxygène et en libérant une molécule O^2 : en effet ses trois atomes d'oxygène y sont équivalents. Traduisons au contraire ce fait caractéristique dans sa formule ; nous aurons $\begin{matrix} O^2 \\ O \end{matrix}$, soit une molécule d'oxygène fixé sur un atome d'oxygène. La liaison qui les unit est faible et facilement dissociable dès la température ordinaire.

En désignant par (O) la chaleur de séparation d'un atome d'oxygène hors de la molécule élémentaire O^2, nous aurons :

$$\begin{array}{lll} \text{Chal. form. } O^3 & = & -30,7 \\ \text{Séparation } O & = & -(O) \\ \text{Liaison } O.O^2 & = & (O) - 30,7 \end{array}$$

Un autre composé de l'oxygène présente aussi un oxygène actif : c'est l'eau oxygénée. Nous voyons immédiatement qu'elle correspond au remplacement de la molécule O^2 par une molécule H^2O dans la formule de l'ozone. Son nom qui traduit bien ses propriétés est mieux adapté à sa nouvelle formule qu'à l'ancienne ; nous retrouverons ce fait assez souvent. La chaleur de liaison O-(H^2O) = (O) — 23,5.

L'acide ozonique résultera de la fixation d'une molécule O^3 sur l'O central de l'eau : $\overset{O^3}{O}\!<^{.H}_{.H}$ et les ozonides éthyléniques, de la fixation de O^3 sur une lacune éthylénique.

Chlore.

Dans ClH comme dans H^2O les H sont évidemment liés par des liaisons mixtes, puisqu'ils sont dissociables soit par dissolution aqueuse, soit par addition de O, O^2 ou O^3.

L'oxyde de chlore Cl^2O possède les propriétés d'un O faiblement lié à une molécule tandis que Cl^2O est un peroxyde analogue à NO^2 :

$$\begin{matrix} Cl^2 \\ O \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}$$

Les acides du chlore résulteront de l'addition sur le Cl central de ClH, soit d'atomes O, soit de molécules O^2, soit des deux simultanément.

L'acide hypochloreux contiendra O, l'acide chlorique O et O^2, et l'action de ClOH sur ClO^3K donnera :

$$K.\text{-}Cl + K.\text{-}\begin{matrix} O^2 \\ Cl \\ O^2 \end{matrix}$$

par la réunion des deux atomes O en une molécule O^2 qui se fixe sur un Cl.

Azote.

Les oxydes simples de l'azote correspondent exactement à ceux du chlore, avec en outre NO.

On déduit de leurs chaleurs de formation les chaleurs de liaison suivantes :

$$\text{N-O} = (\text{N}) + (\text{O}) - 21{,}6$$
$$\text{N-O}^2 = (\text{N}) - 7{,}9$$

Les composés hydrogénés de l'azote sont NH^3, N^3H, N^2H^4.

Les deux premiers ont un H acide et un seul ; l'acide azothydrique perd facilement une molécule N^2, sa réduction par l'hydrogène fournit une molécule NH^3 et une molécule N^2. Or on sait que dans les conditions ordinaires l'azote moléculaire ne réagit pas sur l'hydrogène, mais seulement l'azote atomique ; l'acide azothydrique contient donc un atome et une molécule N^2 : $\overset{N^2}{\text{N-.H}}$.

Dans l'ammoniaque nous retrouvons le même hydrogène acide fixé à un atome central d'azote, il reste une molécule d'hydrogène : $\overset{H^2}{\text{N-.H}}$.

L'hydrazine apparaît dès lors comme résultant de la fixation d'une molécule NH^3 sur l'azote du groupe fondamental NH : $\overset{NH^3}{\text{N-.H}}$.

L'hydroxylamine contiendra d'une manière analogue une molécule H^2O et nul atome d'oxygène : ceci explique entr'autres choses que l'on puisse obtenir l'hydroxylamine à partir de l'ammoniaque en milieu non oxydant.

La chloramine contiendra une molécule ClH, la cyanamide une molécule CNH, etc. :

$$\overset{H^2O}{\text{N-.H}} \qquad \overset{HCl}{\text{N-.H}} \qquad \overset{HCN}{\text{N-.H}}$$

Les acides de l'azote comme ceux du chlore résulteront de l'addition sur le N central soit de O, soit de O^2, soit des deux simultanément.

L'acide nitrique $\overset{O^2}{\text{ON-.H}}$, dont la chaleur de formation est connue avec précision, nous fournira la liaison N-.H que nous utiliserons constamment en organique.

Liaison N-.H	=	X
Séparation N O H	=	$-(\text{N})-(\text{O})-(\text{H})$
Liaison N-O²	=	$(\text{N})-7{,}9$
Liaison N-O	=	$(\text{N})+(\text{O})-21{,}6$
Form. NO³H	=	34,4

D'où : $\text{N-.H} = (\text{H}) - (\text{N}) + 64$

Carbone.

Les quelques constitutions ci-dessus sont manifestement dépourvues d'artifice, elles expriment les propriétés caractéristiques des

espèces chimiques avec une grande aisance et une grande simplicité.

Nous allons voir qu'en organique ce même point de vue jette les bases d'une systématique très claire, très expressive, étayée par un grand nombre de vérifications de toute nature.

Hydrocarbures. — Le carbone possède deux étages d'hydrogénation ainsi que le montre l'existence des carbures saturés et des carbures éthyléniques, et les caractères de leur décomposition thermique. Ceci implique une distinction entre les 4 H du CH^4. Or les carbures éthyléniques fixent H^2O, ClH, ClOH, O^3, etc. ; ces molécules ne peuvent remplacer qu'une molécule manquante par rapport aux carbures saturés correspondants : celle-ci est donc un doublet H^2 et le méthane s'écrira :

$$\overset{H^2}{\underset{|}{}}\!C\!<^{.H}_{.H}$$

L'éthane résultera de la fixation d'un CH^2 sur le C central du CH^4.

L'éthylène ne diffèrera de l'éthane que par un doublet H^2 en moins.

En résumé les carbures saturés contiendront 2 H mixtes, un H^2 et des groupes CH^2 d'homologie :

$$(CH^2)^3.\overset{H^2}{\overset{|}{C}}\!<^{.H}_{.H} \quad \text{butane } n$$

Et les carbures éthyléniques 2 H mixtes et des CH^2 d'homologie

$$(CH^2)^4.C\!<^{H}_{H} \quad \text{amylène } n$$

La différence des chaleurs de formation de l'éthane et de l'éthylène représentera la chaleur de liaison du doublet H^2 sur C :

$$C\text{-}(H^2) = 23,7 - (-14,6) = 38,3 \qquad \text{soit } 38$$

En retranchant cette valeur de la chaleur de formation de CH^4 nous obtiendrons la chaleur de formation du CH^2 libre :

$$\text{form. } CH^2 = 18,5 - 38 = -19,5$$

En comparant cette valeur à celle du CH^2 d'homologie nous obtiendrons la liaison $C\text{-}(CH^2) = 6-(-19,5) = 25,5$, soit 25.

Ces trois chaleurs de liaison déterminent les chaleurs de formation des carbures et se retrouvent inchangées dans tous leurs dérivés comme nous le vérifierons plus loin.

La constitution de l'acétylène résulte de la dissymétrie de ses dérivés halogénés, de l'hydratation des acétyléniques vrais uniquement en cétones, de la transformation de l'acétylène en dérivés éthylidéniques par fixation de 2ClH ou BrH à basse température. Sa nouvelle formule comprend 2H mixtes remplaçables par Na et un C isolé non central :

$C\text{-}C\!<^{.H}_{.H}$ Sa chaleur de formation détermine la chaleur de séparation d'un atome C.

Séparation C	=	— (C)
Formation CH^2	=	— 19,5
Liaison C-(CH^2)	=	+ 25
Form. C^2H^2	=	— 58

D'où : (C) = — 63,5

Oxydes du carbone.

Les deux O du CO^2 sont dissemblables, celui du CO exclut la présence des 2H mixtes, tandis que le second est le même que celui des aldéhydes qui contiennent 2 H mixtes.

L'O de CO sera donc mixte et l'on aura C-O = (C) + (O) + 26.

La liaison stérique du second sera C-O = (O) + 68,2.

La différence entre ces deux liaisons sera (C) + 26 — 68,2 = 21,3.

Composés oxyhydrogénés. — Les alcools issus de l'addition de H^2O sur les carbures éthyléniques vont nous fournir la liaison C-(H^2O); dès lors toutes les chaleurs de formation des composés oxyhydrogénés sont déterminées.

Alcool méthylique :	Form. CH^2	=	— 19,5
	Form. H^2O	=	58,4
	Liaison C-(H^2O)	=	Z
	Form. CH^4O	=	52,5

D'où liaison C-(CH^2O) = 15

Aldéhydes. — Les aldéhydes sont du type éthylénique puisqu'elles fixent le brome à froid ainsi que de nombreuses molécules : SO^3NaH, NH^3, NH^2OH, CNH, etc., ils contiennent donc un O. Si l'on remarque que l'écart entre leur chaleur de formation et celle du carbure éthylénique correspondant est de 68 cal. (ald. acétique 54, éthylène — 14,6) on voit immédiatement que cet O est l'O stérique du CO^2.

C'est là un premier exemple de vérification de la loi thermochimique fondamentale.

Cétones. — Les cétones contiennent le même groupement fonctionnel que les aldéhydes, mais le C central de ce groupe n'est plus le C central de la molécule ; on sait en effet que les H du CH^2O sont remplaçables par Na. Leurs liaisons sont les mêmes que celles des aldéhydes.

Oxydes d'éthylène. — L'oxyde d'éthylène étant l'anhydride du glycol et celui-ci contenant un noyau C^2, on en déduit par des considérations que nous ne pouvons développer ici, la formule suivante :

H^2O CH^2 - C	avec la chaleur de formation :	Form. CH^2	= — 19,5
		Sépar. C	= — 63,5
		Form. H^2O	= + 58,4
		Liaison C-CH^2	= + 25
		Liaison C-(H^2O)	= + 15
		Total	= 15,4

Berthelot a indiqué 14 et Thomsen 12.

La formule ci-dessus est donc parfaitement vérifiée.

Acides. — L'acide formique a les propriétés réductrices du CO, il se scinde aisément en CO et H^2O ; l'acide acétique et ses homologues donnent des anhydrides par perte de H^2O. Leurs formules contiendront donc H^2O :

$$\begin{matrix} H^2O \\ \quad C- : O \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} \qquad H^2O \\ CH^2 \quad C- : O \end{matrix}$$

La chaleur de formation de l'acide acétique se calculera comme suit :

Form. CO	=	+ 26,1
Form. CH^2	=	— 19,5
Form. H^2O	=	+ 58,4
Liaison C-CH^2	=	+ 25
Liaison C-H^2O	=	+ 15

Total = 105 expérimental 107

Ce qui confirme les considérations précédentes.

Monophénols. — Sans vouloir établir ici la formule du benzène, signalons qu'il contient un doublet H^2 et que par conséquent la substitution de cet H^2 par H^2O (NH^3, CNH également d'ailleurs) engendrera les phénols avec les mêmes liaisons qu'en série grasse (également les amines, les nitriles).

Ethers-sels et éthers-oxydes. — Tous contiennent H^2O et leurs chaleurs de formation se déduisent de la liaison constante : C-(H^2O) = 15.

Composés azotés.

Dans tout ce qui précède nous n'avons eu besoin que de la chaleur de formation du CH^2 ; nous calculerons maintenant la liaison mixte C-.H. On a :

Formation CH^2	=	— 19,5
Séparation 2H	=	+ 2 (H)
2 liaisons C-.H	=	2X
Séparation C	=	— 63,5

C-.H = (H) + 22

Cyanogène. — Le cyanogène va nous permettre le calcul de la liaison mixte C-.N. En effet le cyanogène possède une formule comparable à celle de l'acétylène, formule qui traduit leur commune insaturation et leur commune tendance à la polymérisation :

C-C<.N .N	Séparation 2C	=	— 127	
	Séparation 2N	=	— 2 (N)	
	2 liaisons C-.N	=	2y	
	Liaison C-CN^2	=	+ 25	sensiblement = C-CH^2

Formation CCN^2 = — 76,6 (Berthelot)

d'où : Liaison C-.N = (N) + 12,7

Acide cyanhydrique. — Les deux valeurs ci-dessus trouvent une vérification immédiate dans le calcul de la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique qui conserve sa formule habituelle:

$C<^{.N}_{.H}$ Séparation C N H = — 63,5 — (N) — (H)
Liaison C-.N = + (N) + 12,7
Liaison C-.H = + (H) + 22
Total = — 28,8

Ce qui cadre parfaitement avec les valeurs expérimentales qui oscillent entre 29 et 30.

Afin de déterminer toutes les chaleurs de formation des composés azotés du carbone et par conséquent de vérifier les formules de constitution que nous déduirons de leurs caractères chimiques principaux, nous calculerons maintenant les liaisons des 2 groupements atomiques NH^3 et NH, lui-même issu de la molécule NH^3 par perte d'un doublet H^2.

Aniline. — On sait que les amines peuvent être obtenues par action de NH^3 sur les alcools; en outre d'après la théorie des acides et des bases de Werner, leur fonction basique découle de la présence d'un NH^3 susceptible de se fixer sur l'ion H des acides. Nous les écrirons donc :

NH^3 CHH	NH^3 C^6H^4
Méthylamine.	Aniline.

Nous aurons pour l'aniline :	Formation C^6H^6	=	— 11
	Départ H^2	=	— 38
	Formation NH^3	=	+ 12,2
	Liaison C-NH^3	=	z
(Müller)	Formation aniline	=	— 19,8

D'où : Liaison C-NH^3 = 17

Nous tirerons la liaison C-NH de la cyanamide qui dérive comme son nom l'indique de l'acide cyanhydrique par addition d'un groupe NH caractéristique des amides :

NH
|
$C<^{.N}_{.H}$

Formation CNH = — 30
Formation NH = 64 — 2(N)
Liaison C-NH = x
Formation CN^2H^2 = — 13 (Val. moy. état gazeux)

D'où liaison C-NH = 2(N) — 47

Amides. — Les amides ne possèdent pas de propriétés basiques susceptibles d'être rattachées à la présence d'une molécule NH^3. Un de leurs H est remplaçable par le brome et un autre par Na. Ce dernier est donc celui d'un NH tandis que le premier est directement fixé sur le carbone. Il en résulte que le second H est celui d'un CH^2 et que l'oxygène est fixé sur le carbone par une liaison stérique :

$$^{NH}_{O}>C<^{.H}_{.H} \quad \text{formamide.}$$

Les premiers homologues de la série grasse s'obtiendront en ajoutant des CH^2, comme nous l'avons vu pour les autres fonctions.

Vérifions que cette formule correspond bien à la chaleur de formation des amides : sur l'exemple de l'acétamide :

Liaison C-CH^2	= + 25
Formation 2 CH^2	= — 39
Addition 1 O stérique	= + 68
Formation NH	= 64 — 2 (N)
Liaison C-NH	= 2(N) — 47
Total	= 71

NH, CH^2, O > C < H, H

C'est exactement la valeur expérimentale de Stohmann et Schmidt.

Méthylamines. — Elles résultent de l'addition de NH^3 sur des lacunes éthyléniques; leur chaleur de formation se calcule avec la liaison C-NH^3 = 17. Malheureusement les valeurs expérimentales sont très discordantes : la concordance est bonne avec les chiffres de Müller.

Carbylamines. — Ce sont les homologues à l'azote de l'acide cyanhydrique.

La méthylcarbylamine s'écrira donc :

CH^2
N CH

Formation CNH	= — 30
Formation CH^2	= — 19,5
Liaison N-CH^2	= + 17
Total	= — 32

Guillemard a indiqué — 33,4 et Lemoult — 30,3.

L'homologie est très régulière : CH^2 moyen = 5,7.

Urée. — L'urée ne forme qu'un monochlorhydrate ; elle ne contient donc qu'une molécule NH^3 ; son second azote sera à l'état de NH et l'oxygène sera fixé au carbone par une liaison mixte :

NH^3
NH C- : O

C'est la formule expérimentale établie par Werner ; nous allons voir qu'elle concorde remarquablement avec sa chaleur de formation :

Formation CO	= + 26,1
Formation NH^3	= 12,2
Addition NH	= 17
Liaison C-NH^3	= 17
Total	= 72,3

D'après Berthelot pour l'état gazeux on aurait 72.

Guanidine. — La guanidine s'obtient par addition de NH^3 sur la cyanamide.

NH^2
|
NH-C<:N
.H

Formation cyanamide	= — 13
Formation NH^3	= + 12,2
Liaison NH^3-C	= + 17
Total	= 16,2

La valeur expérimentale est d'environ 15.

Composés halogénés.

Si l'obtention des chaleurs de formation organiques grâce à l'introduction dans les calculs des liaisons déterminées en minérale représente un succès incontestable en faveur de l'unification des théories chimiques, d'un autre côté les vérifications que nous allons rencontrer au sujet des dérivés chlorés constituent un autre succès remporté sur la théorie actuelle.

En effet dans la théorie actuelle les 4 H du CH^4 étant identiques ainsi que les 4 Cl du CCl^4, on ne peut s'expliquer d'une manière simple qu'il existe 4 chaleurs différentes de substitution de Cl à H.

Aussi tous les auteurs de systématiques thermochimiques (Thomsen (5), Lemoult) (6) ont-ils considéré comme impossible d'aborder les dérivés haiogénés, même en introduisant comme ils le faisaient pour les autres fonctions, un nombre de paramètres arbitraires égal au nombre de chaleurs de combustion ou de formation à déterminer.

Nous allons calculer la liaison mixte du Cl, celle du Cl^2 et celle de ClH sur C, ce qui déterminera toutes les chaleurs de formation des dérivés chlorés des carbures, du cyanogène, des acides et des aldéhydes.

Chlorure de méthyle. — Il résulte du remplacement de H^2O par ClH dans les alcools :

HCl
C<.H
 .H

Formation CH^2	=	— 19.5
Formation HCl	=	+ 22
Liaison C-HCl	=	x
Formation CH^3Cl	=	29 (Berthelot)

D'où liaison C-HCl = 26

Chlorure de méthylène. — L'attaque du chlorure de méthyle par Cl donnant ClH, on prévoit que le ClH de la molécule ne sera pas touché et que Cl se substituera à un H mixte :

HCl
C<.H
 .Cl

Séparation C H Cl	=	— (C) — (H) — (Cl)
Formation HCl	=	+ 22
Liaison C-HCl	=	+ 26
Liaison C-H	=	(H) + 22
Liaison C-Cl	=	z
Formation CH^2Cl^2	=	31,4 (Berthelot et Ogier)

D'où liaison C-Cl = (Cl) + 25

Tétrachlorure de carbone. — D'après des mesures récentes, le tétrachlorure de carbone a 24 pour chaleur de formation ; sa formule contient évidemment 2 Cl mixtes et un doublet Cl^2 :

Séparation C et 2Cl	=	— (C) — (Cl) — (Cl)
2 liaisons C-Cl	=	2(Cl) + 50
Liaison C-Cl^2	=	z
Formation CCl^4	=	24

D'où liaison C-Cl^2 = 37

Chlorure de cyanogène. — CNCl a la même formule que dans la théorie actuelle :

Séparation N Cl et C	=	— 63,5 — (N) — Cl)
Liaison C-N	=	+ (N) + 12,7
Liaison C-Cl	=	+ (Cl) + 25
Total	=	— 25,8

Berthelot a indiqué la valeur : — 23,3

Oxychlorure de carbone. — L'oxydation du chloroforme conduisant au $COCl^2$, celui-ci contiendra 2 Cl mixtes et un O stérique :

Séparation C et 2 Cl	=	— 63,5 — 2(Cl)
2 liaisons C-Cl	=	+ 50 + 2(Cl)
Addition O stérique	=	+ 68
Total	=	55

C'est précisément la valeur expérimentale de Berthelot.

Tétrachloréthylène. — Il contiendra deux groupes CCl^2 dont la chaleur de formation est de — 13 ; unis par une liaison approximativement égale à celle du CH^2 d'homologie : — 26 + 25. = — 1. C'est la valeur expérimentale.

Chlorures d'acides. — Ce sont les dérivés monochlorés des aldéhydes : le chlorure d'acétyle s'écrira donc :

$CH^2 \atop O$ $>C<$ $\cdot H \atop \cdot Cl$

Séparation C H et Cl	=	— 63,5 — (Cl) — (H)
Liaison C-H	=	(H) + 22
Liaison C-Cl	=	(Cl) + 25
Liaison C-O	=	68 + (O)
Séparation O	=	— (O)
Formation CH^2	=	— 19,5
Liaison C-CH^2	=	+ 25
Total	=	57

La valeur expérimentale est 58

On calculerait de même les chaleurs de formation de l'aldéhyde chloré, du chlorure d'acétyle chloré, du chloral, de l'acide chloracétique, du chloroforme, etc.

Les composés organiques sulfurés, de formules très analogues à celles des composés oxygénés, se calculent également au moyen des liaisons :

C- : S = (C) + (S) — 23
C- S = (S) + 3
C-H^2S = S-CH^2 = 21

tirées des chaleurs de formation de la thiourée, des mercaptans et des sulfocyanates.

Chaleur de séparation des éléments.

Une possibilité inattendue de la nouvelle thermochimie est la détermination des chaleurs de séparation des atomes hors des molécules élémentaires telles que C^n, O^2, N^2, S^2.

En effet la chaleur de formation des composés dont un atome n'est lié qu'à des groupes ou des molécules détermine la chaleur de séparation de cet atome ; d'autre part un nombre suffisant de données expérimentales portant sur des corps voisins permet aussi ce calcul.

D'après l'acétylène (C) = — 63,5 ; trois autres méthodes plus compliquées donnent 64,9, 62,2 et 63.

De même l'hydrate d'hydrazine, l'acide hyponitreux et l'acide nitreux donnent pour (N) la valeur approchée 65.

Ces valeurs correspondent évidemment à la température ordinaire puisque les mesures thermochimiques sont effectuées ou ramenées à cette température.

Conséquences de la nouvelle théorie.

L'établissement des constitutions des corps organiques les plus simples s'effectue donc sans difficultés particulières ; pour ceux contenant non plus un C central mais un noyau complexe C^2, C^3, etc., une étude plus ardue sera nécessaire étant donné que la chimie des complexes de ce type est encore embryonnaire. Toutefois une loule de composés intéressants sont déjà formulés d'accord avec l'énergétique et avec leurs propriétés ; citons comme exemple le triphénylméthyle et les radicaux libres en général.

Le triphénylcarbinol s'écrira :

$$\begin{array}{c} H^2O \\ | \\ (C^6H^4)^3\text{-}C{<}{\begin{array}{l}\cdot H\\ \cdot H\end{array}} \end{array}$$

Le chlorure contiendra ClH à la place de H^2O.

L'attaque de celui-ci par le zinc enlèvera le chlore de la molécule ClH et l'atome H restant ne pourra rester fixé que par une liaison stérique puisque le C central est coordinativement saturé et que ses deux liaisons mixtes sont déjà saturées par de l'hydrogène.

Le triphénylméthyle s'écrira donc :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ (C^6H^4)^3\text{-}C{<}{\begin{array}{l}\cdot H\\ \cdot H\end{array}} \end{array}$$

L'hydrogène ne réagira pas aisément pour saturer la molécule, H^2 ne pouvant réagir sur H, les halogènes au contraire réagiront immédiatement, l'oxygène donnera H^2O avec deux molécules et les C centraux n'étant plus saturés fixeront d'autres atomes O.

Certaines solutions de triphénylméthyle sont conductrices du courant électrique (7) sans qu'il y ait décomposition électrolytique, à la manière du sodium dissous dans NH^3 liquide (8). Ceci est évident d'après la formule ci-dessus, l'atome H stérique possédant un caractère métallique, c.-à-dire, un électron très mobile, comme le Na.

Dans les liaisons ordinaires de l'hydrogène cet électron se com-

bine pour constituer la liaison polaire ou mixte, et le caractère de métal libre disparaît.

Eu général les « radicaux libres » seront caractérisés par un H stérique.

Composés saturés et non saturés. — La chimie du carbone prend un nouvel aspect : les acides organiques ou minéraux, oxygénés ou non, possèdent la même formule type, les bases organiques azotées contiennent un groupe NH^3 par fonction comme les sels ammoniacaux ou bien un groupe : NH^2O ou N^2H^4 ; le type éthylénique correspond à l'absence d'un doublet ou d'une molécule, le type acétylénique à l'absence de 2 H mixtes et d'une molécule. Ceci explique toutes les facultés d'addition, même celles des aldéhydes et des oxydes d'éthylène. La plupart des composés ne sont pas coordinativement saturés et ceci rend compte de la formation des séries homologues par addition de CH^2 jusqu'à l'indice de coordination 6 pour le noyau C et 10 pour le noyau C^2. Comme nous l'avons indiqué, les courbes logarithmiques des propriétés physiques en fonction de l'homologie fournissent la preuve la plus tangible de l'indice de coordination 6 du carbone.

Mais dans la nouvelle théorie l'oxygène et l'azote possèdent également l'indice 6 ; on le constate sur les formules suivantes de l'iodure de tétraméthylammonium et du perbromure de bromhydrate d'oxyde d'éthyle :

$$\left[\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > \overset{H^2}{\overset{|}{N}}\text{-.}H \right]_1 \qquad \begin{matrix} C^2H^4 \\ \\ C^2H^4 \end{matrix} > O {=} : HH < \begin{matrix} HBr \\ \\ Br^2 \end{matrix}$$

Bref tous les atomes légers ont le même indice 6 et les exceptions admises par Werner lui-même disparaissent.

Migrations atomiques. — La répartition des H entre les C dans les formules organiques actuelles est une conséquence des hypothèses de Kékulé sur les liaisons multiples entre C et sur le remplacement de H par des radicaux. Ce qui montre que ces hypothèses ne sont pas pleinement satisfaisantes et que la répartition des H ainsi obtenue n'est pas exacte, c'est la nécessité où l'on se trouve de déplacer fréquemment ces hydrogènes sans qu'on puisse invoquer de justifications. La nouvelle théorie au contraire a pour conséquence très remarquable la disparition de ces migrations d'H qui ne correspondent à aucune réalité ni chimique, ni énergétique.

Montrons l'écart entre les deux théories sur l'exemple le plus simple celui de deux C, exemple qui est aussi l'origine de toutes les autres migrations :

l'oxydation de l'éthylène en aldéhyde acétique :

$$CH^2{=}CH^2 + O = CH^3\text{-}CHO$$

s'écrit sans migration : $CH^2\text{-}CH^2 + O = CH^2\text{-}\overset{O}{\overset{|}{C}} < \begin{matrix} H \\ .H \end{matrix}$

La saponification du bromure de vinyle en aldéhyde acétique :

$$CH^2{=}CHBr + HONa = CH^3{-}CHO + BrNa$$

s'écrit en accord avec les données énergétiques :

$$CH^2{-}CHBr + O{<}^{.Na}_{.H} = {}^{CH^2}_{O}{>}C{<}^{.H}_{.H} + NaBr$$

La déshydratation des alcools tertiaires pentasubstitués :

$$\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}{>}C{-}C{\begin{matrix}OH\\R\\R\end{matrix}} = H^2O + R^3C{-}C{\lessgtr}^{RCH^2}_{R}$$

devient un simple départ d'eau puisque celle-ci existe dans tous ces alcools.

Mécanisme des réactions. — Ce sont les transformations intramoléculaires que nous appellerons des déformations, qui conditionnent avant tout le mécanisme des réactions chimiques. Le schéma de réaction le plus général se traduit par les trois mots: addition, déformation, décomposition.

L'addition a dans la nouvelle théorie un sens précis puisque la thermochimie nous a appris que les autres liaisons de la molécule n'en étaient pas modifiées.

L'étude des transpositions et des phénomènes analogues dans lesquels la structure moléculaire se modifie a conduit les chimistes à se représenter la molécule comme un édifice relativement déformabie ; mais les formules de valence sont incapables de suggérer des mécanismes simples pour passer d'une configuration à une autre, ni de faire entrevoir les affinités qui peuvent causer une telle transformation.

Nos hypothèses entraînent au contraire d'elles-mêmes la possibilité de pareilles déformations : admettre en effet que des molécules telles H^2O, ClH, NH^3, H^2, Cl^2, O^2, etc., ou des groupes tels que CO, NH, CH^2 peuvent être fixés sur l'atome central, c'est admettre en même temps la possibilité de réactions intramoléculaires consistant dans la formation ou la dissociation de ces molécules ou groupes sans que les éléments initiaux ou finaux cessent d'être fixés sur l'atome central.

La théorie nouvelle prévoit donc les déformations moléculaires et elle en donne en même temps le mécanisme très simple :

une réaction chimique conforme aux propriétés connues des éléments effectuée au sein de la molécule.

Dans certains cas la réaction intramoléculaire est réversible ; il s'établit alors un équilibre entre la forme primitive et la forme transformée : c'est ce que l'on appelle actuellement un cas de tautomérie.

Pratiquement les réactions intramoléculaires courantes sont très simples et peu nombreuses ; une même réaction explique une foule de transformations actuellement considérées comme distinctes. Nous allons le montrer sur quelques exemples.

Réaction du carbone sur l'eau. — L'équilibre du gaz à l'eau :

$$\text{Atome } C + H^2O = CO + H^2 + 31 \text{ cal.}$$
$$CO + H^2O = CO^2 + H^2 + 10 \text{ cal.}$$

se traduira dans toutes les évolutions organiques effectuées à basse température par un dégagement de CO^2 et un enrichissement des autres produits en hydrogène.

C'est par exemple le mécanisme et le motif énergétique de la fermentation alcoolique.

Les sucres contiennent en effet des groupements $\overset{H^2O}{C}$; un des C réagira sur deux des H^2O pour donner CO^2 et deux molécules d'hydrogène qui resteront fixées sur les deux C voisins : ceux-ci seront ainsi saturés et formeront un alcool en C^2 :

$$\overset{H^2O}{\underset{|}{C}}—\overset{H^2O}{\underset{|}{C}}—\overset{H^2O}{\underset{|}{C}} = CO^2 + \overset{H^2}{\underset{|}{C}}—\overset{H^2O}{\underset{|}{C}} + H^2 = CH^2\text{-}\overset{H^2O}{\underset{|}{C}}HH + CO^2$$

Dans les tissus vivants, les composés oxyhydrogénés du carbone évolueront d'une manière très analogue : les C centraux absorberont de l'oxygène pour donner O–C ou C- : O selon les électrovalences disponibles ; puis il y aura réaction avec les H^2O contenus dans les molécules, dégagement de CO^2 et formation de composés à plus petit nombre de C et plus riches en H que la substance primitive.

La théorie actuelle ne peut expliquer qu'une combustion conduise à un enrichissement en hydrogène tandis que la nouvelle théorie y voit la réaction du gaz à l'eau, mais infiniment nuancée et délicate et probablement en liaison catalytique avec le manganèse toujours présent dans les cellules.

Nous avons pu d'ailleurs matérialiser cette conception en faisant réagir directement l'oxyde de carbone sur l'eau, sous pression vers 300°, en présence de catalyseurs. Ainsi en présence de silicate de cuivre on obtient exclusivement des alcools, tandis que la baryte associée aux terres rares donne des acides et principalement de l'acide acétique ; il est également possible d'obtenir des cétones et aldéhydes sur des catalyseurs à base de manganèse et de magnésie.

Dans tous ces processus il n'y a pas dégagement d'hydrogène, celui-ci étant utilisé immédiatement à l'intérieur des molécules en évolution (9).

On a : $$3CO + 2H^2O = 2CO^2 + \overset{H^2O}{\underset{|}{C}}HH \quad \text{(alcool méthylique)}$$

$$4CO + 2H^2O = 2CO^2 + CH^2\text{-}\overset{H^2O}{\underset{|}{C}}O \quad \text{(acide acétique)}$$

Un autre exemple est fourni par l'évolution du formaldéhyde à 350° en présence de magnésie. Il y a dégagement de CO^2 pur et production d'alcools. On a par exemple :

$$3CH^2O = CO^2 + CH^2\text{-}\overset{H^2O}{\underset{|}{C}}HH \quad \text{(alcool éthylique)}$$

Cette réaction s'explique en considérant le formaldéhyde comme le premier oxyde d'éthylène $\overset{H^2O}{C}$, la réaction devient alors semblable à la fermentation alcoolique. Cette forme aurait une chaleur de formation de 10 cal. environ tandis que la forme aldéhyde vraie serait formée avec un dégagement de 48 cal. La valeur expérimentale 29 indiquerait un mélange à 50 0/0.

L'électrolyse des acides organiques dégage à l'anode des groupements $\overset{R\text{-}CO}{OH}$ provenant de la décharge des ions; il y aura encore libération de CO^2 et d'un H qui saturera soit les groupes R, soit les groupements entiers $\overset{OH}{R\text{-}CO}$.

L'isomérisation des oxydes d'éthylène en aldéhydes constitue un autre exemple très simple de la réaction de C sur H^2O.

$$\begin{array}{c} H^2O \\ | \\ R\text{-}C \end{array} = \begin{array}{c} O \\ R \end{array} > C < \begin{array}{c} H \\ H \end{array}$$

L'oxygène de l'eau devient un O stérique lié au C; dans certaines réactions d'ailleurs, cet O pourra devenir mixte (+ 21 cal.) en entraînant une nouvelle évolution de la molécule.

Existence des espèces chimiques. — Parmi divers isomères possibles, les combinaisons isolées ne sont pas celles présentant la chaleur de formation la plus élevée, mais celles dont aucune liaison n'est très faible et qui ne peuvent évoluer aisément ou rapidement vers la formation de liaisons plus fortes.

Ce qui détermine l'existence, l'évolution et les réactions d'une molécule c'est donc le détail de sa structure énergétique. La nouvelle théorie en permettant la dissection de son énergie interne en ses diverses chaleurs de liaison permettra d'appliquer à chacune d'elles la méthode thermodynamique et d'établir ainsi un ensemble d'équilibres dont le jeu déterminera les propriétés de la molécule.

Remarquons que, si la chaleur de liaison d'un groupe ou d'une molécule reste constante quels que soient les autres constituants, il n'en est pas de même pour son énergie libre de liaison qui varie souvent très profondément. Si celle-ci diminue sensiblement, il en résulte une diminution correspondante du domaine thermodynamique d'existence du groupe ou de la molécule, mais aussi une extrême réactivité (9 *bis*).

On trouve là la raison profonde de l'utilité des composés intermédiaires tels que les magnésiens, de la possibilité de la catalyse homogène, etc.

La décomposition thermique d'une molécule s'effectuera tout d'abord suivant les liaisons les plus faibles et la loi de Trouton généralisée par M. Matignon permettra de trouver approximativement la zone de température où la décomposition est sensible, sous la pression ordinaire. Toutefois ce calcul ne se justifiera qu'au cas où les atomes ou groupes d'atomes détachés ne se recombineront pas différemment, car on sait qu'alors la deuxième réaction peut passer de l'énergie à la première.

La décomposition des alcools, des carbures, des amines, etc., où les molécules séparées sont stables : H^2O, H^2, NH^3 et carbures, se prévoit avec exactitude :

La liaison C-H^2O = 15 cal. Or $Q/T = 0{,}027$
donc $15/T = 0{,}027$ d'où $T = 560°$ soit 290° C

Les liaisons des carbures saturés sont de 25, 38, 67 env.

La liaison de 25 entre carbones se coupera donc la première avec mise en liberté de CH^4 et de polymères du CH^2. Ce qui est absolument conforme aux recherches récentes sur le cracking (10).

La température de dissociation sera donnée par :

$25/T = 0{,}027$ $T = 930°$ soit $t = 650°$

Pease a trouvé effectivement 600 à 650° (10).

La liaison de NH^3 sur C étant de 17 cal., la température de décomposition des amines sera légèrement supérieure à celle des alcools.

On sait que Sabatier a converti aisément les alcools en amines sur ThO^2 vers 350° (11).

Conclusion.

La théorie chimique nouvelle, que nous venons de décrire sommairement ci-dessus, est beaucoup plus générale et beaucoup moins empirique que la théorie actuelle ; elle suit l'énergétique de très près, grâce à la loi d'additivité thermochimique.

On exprimera peut-être des doutes relativement à la précision de celle-ci ou à sa généralité ; à ce point de vue la nouvelle théorie se trouve dans la situation de l'hypothèse d'Avogadro vers 1840, alors que les chimistes les plus éminents se bornaient à regretter comme une chose absolument irréalisable, qu'on ne puisse accorder les formules chimiques et les rapports des volumes gazeux.

Puisse l'avenir dissiper ces appréhensions et la nouvelle théorie réaliser un pas en avant vers la transformation de la chimie en une science exacte.

Bibliographie.

(1) Nernst, Chimie théorique (trad. Corvisy, Paris, 1911, p. 324.

(2) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie Braunschweig, 1905.

(3) A et M. Gosselin, Constitution et thermochimie des molécules, Paris, 1930.

(4) Gosselin, *J. Chim. Phys.*, 1930, t. **27**, p. 357.

(5) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1886.

(6) Lemoult, *J. Chim. Phys.*, 1913, t. **11**, p. 805.

(7) Bent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 1498.

(8) Cady, *J. Phys. Chemistry*, 1897, t. **1**, p. 707.

(9) Gosselin, Brevet Français n° 651167 du 24 août 1927 et aussi B. F. n° 630483 du 3 juin 1926.

(9 *bis*) Voir p. ex. les variations de l'énergie libre de liaison du doublet H^2 : Frey et Huppke, *Ind. Eng. Chemistry*, 1933, t. **25**, p. 55.

(10) Pease, *J. Am Chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 1779.

(11) Sabatier, La catalyse en chimie organique, Paris, 1913, p. 187.

N° 87. — Absorption des rayons ultra-violets par quelques substances organiques ; par J. DABROWSKI et L. MARCHLEWSKI.

(22.3.1933.)

Les auteurs, après avoir examiné le travail de Hartley sur l'isatine et ses éthers, ont constaté, contrairement à l'opinion de MM. Morton et Rogers, que Hartley n'a commis aucune erreur en affirmant que le spectre de l'éther oxygéné de l'isatine diffère essentiellement de celui de l'éther azoté.

L'un de nous a communiqué, de concert avec M. Moroz (1), les résultats de recherches sur l'absorption de la lumière par l'isatine et plusieurs de ses dérivés. Le même sujet a été discuté, un peu plus tard, dans un travail de MM. Morton et Rogers (2). Les résultats auxquels ils aboutirent s'accordent bien avec les nôtres en ce qui concerne le spectre de l'isatine. Ces auteurs observèrent trois bandes d'absorption dont les maxima correspondaient à 413 μμ 295 μμ et 243 μμ, tandis qu'en nous servant dans nos recherches de solutions alcooliques, nous trouvâmes des bandes correspondant à 417 μμ, 295 μμ et 242 μμ. Quant aux intensités relatives, elles étaient également analogues, conformément d'ailleurs aux résultats obtenus par M. Hicks (3). Elles s'en écartaient cependant en un seul point, car ce savant put observer encore une autre bande plus fortement réfractée.

Hartley et Dobbie n'ont observé que deux bandes d'absorption ; cependant ils surent tirer profit des résultats obtenus et s'en servirent pour trancher la question relative à la constitution de l'isatine à réaction tautomérique. Après avoir comparé le spectre de l'isatine, puis ceux de ses éthers azoté et oxygéné, ils conclurent que la structure de l'isatine est en principe la même que celle de son éther azoté, vu que les spectres que donnent ces deux corps sont tout à fait analogues, mais diffèrent du spectre de l'éther oxygéné. De là la conclusion, considérée jusqu'à présent comme irréfutable, que l'isatine possède une structure lactamique.

Les recherches de MM. Morton et Rogers ébranlèrent cette conclusion, comme elles firent chanceler la conviction qu'en ce qui concerne les corps tautomériques, il faut attribuer une valeur de tout premier ordre aux recherches spectrales. En effet, contrairement à l'opinion de Hartley et Dobbie, il n'y a pas, de l'avis de MM. Morton et Rogers, de différences essentielles entre les spectres de ces deux éthers et celui de l'isatine.

Nous avons, pour certaines raisons, entrepris encore une fois des recherches sur ce problème : nous avons comparé les spectres que donnaient l'éther N-éthylique, l'éther O-méthylique ainsi que l'isatine, et nous pûmes confirmer en tout point les résultats de Hartley et Dobbie. Comme toujours dans notre laboratoire, nous avons

(1) Marchlewski et Moroz. *Bull. Acad. Pol. des Sciences et des Lettres*, 1929, p. 358.
(2) Morton et Rogers. *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2698.
(3) M. Hicks. *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 774.

appliqué la méthode des secteurs d'après Hilger. Une étincelle entre des électrodes d'acier et de tungstène, nous servait de source lumineuse.

L'isatine. — La substance telle qu'on la trouve dans le commerce, fut cristallisée à plusieurs reprises. Point de fusion : 202°,7. On a examiné d'abord deux solutions, dont l'une contenait 0,0001 mol. dans une couche de 0,5 cm. d'épaisseur, tandis que l'autre, renfermant 0,000025 mol. dans 1 litre d'alcool, fut étudiée dans une couche épaisse de 2 cm. Les valeurs obtenues dans l'un comme dans l'autre cas s'accordaient fort bien, ce qui prouve que la loi de Beer est applicable à cette substance.

Les valeurs moyennes correspondaient à :

log. ε	λ	log. ε	λ
3,602	2558	4,146	2523,2335,2205
3,778	2541	4,204	2518,2368,2183
3,903	2533	4,255	2508,2386
4,000	2530	4,301	2475,2405
4,079	2527,2300,2227	4,342	2460,2430

On se servit ensuite de solutions plus concentrées, qui contenaient 0,0008 mol. et 0,0002 mol. par litre et on les examina dans des couches de 0,5 et de 2 cm. d'épaisseur. Les résultats, exactement concordants, permirent de calculer les valeurs moyennes suivantes :

log. ε	λ	log. ε	λ
2,875	3268	3,398	3093,2870,2565
3,000	3218	3,439	3075,2895,2560
3,097	3190,2738,2613	3,477	3055,2920,2558
3,176	3170,2778,2590	3,512	3020,2960,2556
3,243	3150,2803,2580	3,544	2555
3,301	3130,2825,2575	3,574	2553
3,352	3110,2855,2570		

On soumit enfin à l'examen une solution contenant 0,004 mol. par litre d'alcool (couche de 0,5 cm.) et l'on obtint :

log. ε	λ	log. ε	λ
2,301	3500,3300	2,699	4500,3800,3230
2,398	4850,3570,3280	2,740	4450,3830,3220
2,477	4750,3630,3270	2,778	4400,3870,3210
2.544	4675,3670,3260	2,813	4320,3920,3210
2,602	4600,3720,3240	2,845	4220,4000,3200
2,653	4575,3750,3235	2,875	3200

Les valeurs ainsi obtenues servirent à tracer la courbe de l'extinction moléculaire de l'isatine, représentée sur la fig. 1 (courbe 1). On s'aperçoit que l'isatine produit trois bandes dont les maxima correspondent à 244,5 μμ, 299,0 μμ et 410,0 μμ, tandis que les minima équivalent à 226,3 μμ, 267,5 μμ et 340,0 μμ.

L'isatine N-éthylique. — Le produit en vente dans le commerce fut cristallisé dans de l'alcool. Point de fusion : 93°. On exécuta les recherches en se servant de solutions alcooliques dont l'une contenait 0,0001 mol., l'autre 0,000025 mol. dans des couches de 0,5 et de 2 cm. d'épaisseur et l'on s'aperçut que les résultats des deux déterminations étaient concordants, preuve que la loi de Beer est également valable pour cette substance. Voici les valeurs moyennes :

log. ε	λ	log. ε	λ
3,903	2245,2300,2579	4,204	2385,2550
4,000	2225,2340,2572	4.255	2400,2539
4,079	2210,2359,2560	4,301	2421,2508
4,146	2373,2537	4,342	2445,2495

Des solutions d'une plus forte concentration, contenant respectivement 0,0008 mol. et 0,0002 mol., qu'on avait examinées dans des couches de 0,5 et de 2 cm. donnèrent en moyenne :

log. ε	λ	log. ε	λ
2,699	3285	3,301	2615
2,875	3215	3,398	2612
3,000	3185	3,439	2600
3,097	3162,2815,2723	3,512	2599
3,176	3138,2868,2665	3,544	2597
3,243	3116,2900,2636	3,574	2595

Enfin on examina encore une solution qui renfermait 0,004 mol. par litre et on l'étudia dans une couche de 0,5 cm. d'épaisseur. Voici les valeurs qu'on obtint :

log. ε	λ	log. ε	λ
2,398	3340,3590	2,740	3240,3970,4500
2,477	3310,3670	2,778	3235,4070,4440
2,544	3280,3740	2,813	3230
2,602	3270,3809,4690	2,845	3225
2,653	3260,3840,4640	2,875	3220
2,699	3250,3900,4550		

Ces données permirent de tracer le diagramme de l'extinction moléculaire 2, fig. 1. Comme on le voit, le tracé de la courbe de

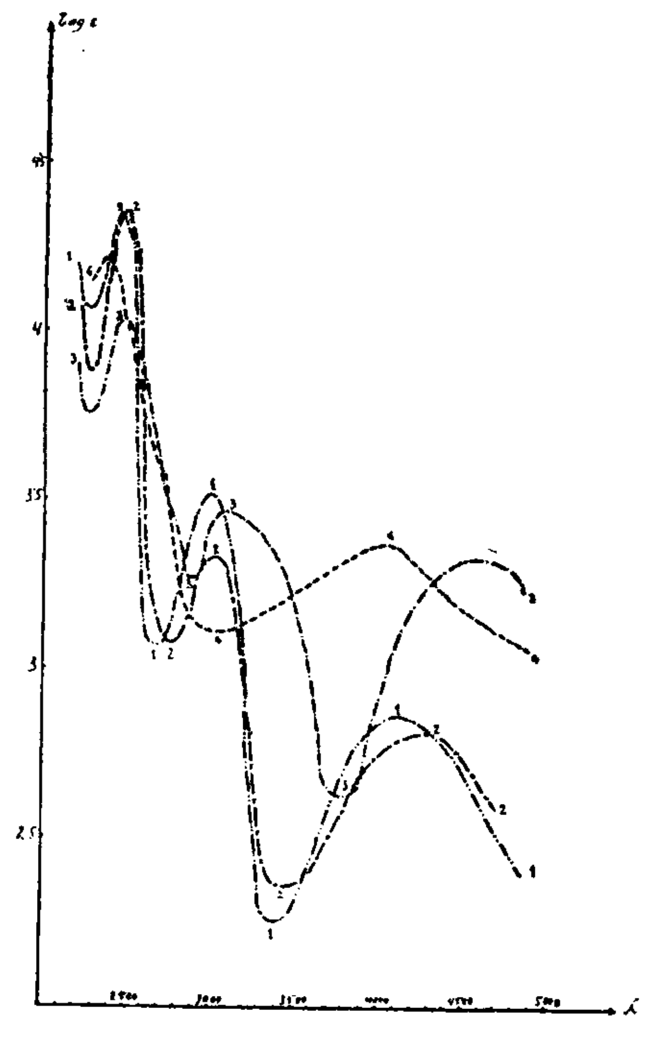


Fig. 1.

l'extinction de l'isatine N-éthylique offre la plus grande analogie avec celui de la courbe de l'isatine même. Les bandes d'absorption, surtout la bande la plus fortement réfractée, sont légèrement déplacées vers le rouge.

L'O-éther de l'isatine. — Cette substance fut préparée d'après la méthode de Baeyer, et cristallisée dans du benzène. Point de fusion : 100°,8.

Comme elle se transforme rapidement et spontanément, on l'examina peu de temps après l'avoir préparée et séchée dans l'exsiccateur.

On se servait de solutions alcooliques contenant 0,0001 mol. et 0,000025 mol. par litre et on les examinait dans des couches épaisses de 0,5 et 2 cm. Les valeurs ainsi obtenues étaient concordantes, ce qui prouve que la façon dont se comporte cette substance est conforme à la loi de Beer. Voici les valeurs moyennes :

log. ε	λ	log. ε	λ
3,301	2773	4,000	2492
3,002	2673	4,079	2455
3,778	2572	4,146	2266,2425
3,903	2535	4,204	2325,2375

On étudia ensuite des solutions plus concentrées, dont 1 litre contenait 0,0008 et 0,0002 mol., puis on les examina dans des couches de 0,5 et de 2 cm. d'épaisseur. On obtint les valeurs moyennes suivantes :

log. ε	λ	log. ε	λ
3,097	4775	3,449	2748
3,176	2853,3340,4505	3,477	2738
3,243	2810,3525,4335	3,512	2730
3,301	2785,3720,4238	3,544	2723
3,352	2770,3880,4133	3,574	2718
3,397	2758		

Ces valeurs servirent à tracer ia courbe de l'extinction moléculaire, visible sur la courbe 4, fig. 1. Nous apercevons deux bandes avec des maxima correspondant à 235,9 μμ 35, 403,0 μμ et avec un minimum équivalent à 305,0 μμ.

Le caractère de cette courbe est complètement différent de celui des deux courbes précédentes. La première bande, située dans la partie la moins réfractée du spectre, est plus prononcée que la première bande que donneot l'isatine et son éther azoté, et son maximum est quelque peu déplacé vers l'ultraviolet. Le premier minimum de la courbe correspond à peu près au second maximum de l'absorption de l'isatine ; la seconde bande est moins nette que la troisième bande que produit cette substance, et elle est légèrement déplacée vers l'ultraviolet.

On ne saurait douter, par conséquent, que la thèse fondamentale de Hartley et de Dobbie, suivant laquelle le spectre de l'éther oxygéné de l'isatine est complètement différent du spectre de l'isatine à l'état libre, comme de celui de son éther azoté, ne soit confirmée en tout point.

On ne peut guère s'expliquer comment MM. Morton et Rogers ont fait pour aboutir à des résultats différents, surtout lorsqu'on ne perd pas de vue que ces auteurs connaissaient l'instabilité de l'éther

oxygéné et qu'ils firent des recherches sur cette substance peu de temps après l'avoir obtenu. Il se pourrait cependant qu'ils se fussent servis tout de même d'un éther oxygéné pas tout à fait pur et pas complètement libre de la substance à laquelle il donne spontanément naissance. Nous nous sommes aperçus, en effet, que cette substance que l'éther oxygéné produit déjà après peu de temps, donne un spectre qui rappelle de très près le spectre de l'isatine. L'éther oxygéné devient jaune et, si l'on admet que la formule de la substance issue de cette transformation équivaut à $C^7H^{12}N^{12}O^4$, la solution alcoolique examinée à une concentration de 0,0008 mol. dans une couche de 0,5 cm. d'épaisseur, donne les valeurs suivantes :

log. ε	λ	log. ε	λ
2,690	3660,3910	3,352	2820,2965,3360
2,875	3615.3970	3,398	2800,2975,3300
3,000	3580,4040	3,439	2780,3015,3190
3,077	3510,4100	3,477	2750
3,176	3490,4200	3,512	2725
3,243	3460,4260	3,544	2715
3,301	2835,2940,3420,4380	3,574	2700

L'examen d'une solution plus concentrée permet de noter les valeurs :

log. ε	λ
3,301	2730
3,602	2689
3,778	2226,2300,2623
3,903	2200,2373,2578
4,000	2410,2505

Les données ci-dessus servirent à tracer la courbe 3. Les maxima correspondant à 245,7 μμ, 310,0 μμ, 458,0 μμ et les minima à : 226,3 μμ, 288,6 μμ, 378,5 μμ.

Il résulte de ce qui précède que la thèse de Hartley suivant laquelle l'étude des spectres peut rendre des services dans les recherches sur la constitution de substances tautomériques, est exacte et quelle doit être maintenue dans tout son ampleur.

Je profite de cette occasion pour apporter une correction à l'objection que firent MM. E. V. Zappi et Williams (4) au travail sur le chloral que j'ai exécuté en commun avec M. Goslawski (5). Nous avons établi, en effet, que sous la forme d'hydrate, le chloral ne permet pas d'observer une absorption sélective, mais que, comme il fallait s'y attendre, le chloral anhydre produit une bande prononcée. MM. Zappi et Williams, qui ont compris notre travail d'une façon erronée, prétendent que nous n'avons pas observé la bande d'absorption que produit le chloral.

(4) E. V. ZAPPI et WILLIAMS. *Bull. Soc. Chem.*, 1932, p. 1260.
(5) MARCHLEWSKI et GOSLAWSKI. *Bull. Acad. Pol. des Sciences et des Lettres*, 1931, p. 383.

N° 88. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. — I. La formation des phosphates alcalino-terreux basiques ; par M. A. SANFOURCHE.

(24.4.1933.)

Une solution d'acide phosphorique ne se comporte pas d'une façon identique avec les trois hydroxydes alcalino-terreux : le terme de la combinaison est le sel tribasique avec la baryte ; l'hydroxyapatite avec la strontiane ; un phosphate intermédiaire entre l'hydroxyapatite et le sel tétrabasique avec la chaux. Diverses conséquences en découlent, soit au point de vue du titrage des diverses fonctions de l'acide phosphorique, soit en ce qui concerne la constitution attribuée aux phosphates tribasiques.

Les réactions entre l'acide phosphorique et les hydroxydes alcalino-terreux ont été étudiées surtout au point de vue du titrage des solutions de cet acide (1). Les auteurs de ces recherches ont moins insisté sur les conditions de formation des sels qui prennent naissance ; cependant Jolibois et Maze-Sencier (2) ont examiné le processus de précipitation des phosphates di et tricalciqne. En procédant comme ces derniers à l'analyse des précipités, tout en utilisant comme les premiers les indicateurs, nous aidant en outre de l'électro-titrimétrie, nous avons cherché à approfondir les relations entre les phosphates les plus basiques, et à faire apparaître les ressemblances ou les divergences entre les trois alcalino-terreux.

Le titrage de la 1re acidité de l'acide phosphorique ne présente aucune singularité ; il est toujours marqué exactement par le virage du méthylorange et, dans le cas des mesures électrométriques, par une inflexion très nette de la courbe des différences du potentiel. Il n'y a de cause perturbatrice que la précipitation accompagnant la saturation de cette 1re acidité par des solutions concentrées de baryte, et qui se traduit à la fois par une discontinuité de la courbe dès le point d'inflexion (3) et par un chiffre inexact pour le virage du méthylorange, correspondant à 1,06-1,09 acidité au lieu de 1. Ces phénomènes sont dus à la décomposition hydrolytique des phosphates alcalino-terreux monobasiques, dont R. Pallu (4) a élucidé le mécanisme dans le cas du sel de baryum ; nous avons étudié,

(1) ENGEL, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 263. — JOLY, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 318 ; t. **103**, p. 1129. — BLAREZ, *C. R.*, 1886, t. **103**, p. 264. — CAVALIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. **25**, p. 796 et 903. — BERTHELOT, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 1277. — VILLARD, *C. R.*, 1930, t. **191**, p. 1101 ; 1931, t. **192**, p. 1332.

(2) JOLIBOIS, *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 1161. — JOLIBOIS et MAZE-SENCIER, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 36.

(3) SANFOURCHE, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1225.

(4) PALLU, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 942 ; Thèse, Paris, 1933.

avec la collaboration de M. Focet (5) celui du sel de calcium, classique depuis les travaux de Joly (6), et nous en ferons un exposé complet dans un mémoire ultérieur. Pour le moment, nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude de la neutralisation des 2e et 3e fonctions.

Les conditions expérimentales dont nous avons examiné l'influence sont : la concentration des solutions d'hydroxydes, l'état des sels précipités, leur contact plus ou moins prolongé avec l'eau-mère, la température de réaction. Le mode opératoire est le suivant : 10 cm^3 de solution 0,1 n d'acide phosphorique sont additionnés d'un volume de solution basique correspondant soit à la saturation des 2 premières acidités, soit à celle des 3 acidités, soit au virage de la phtaléine à froid, soit au virage de la phtaléine à 100°. Le précipité formé est essoré sur Büchner, lavé et analysé. Le lavage est indispensable pour éliminer l'excès d'hydroxyde s'il y a lieu; mais on ne peut songer à laver à l'eau, qui a une action décomposante sur les phosphates alcalino-terreux ; nous avons utilisé l'alcool à 95°, après avoir examiné la façon dont il se comporte avec les solutions d'hydroxydes : l'eau de chaux saturée donne un trouble très léger, qui n'augmente et ne se dépose qu'au bout de plusieurs heures ; la strontiane et la baryte 0,1 n ne sont pas précipitées immédiatement, mais seulement après plus de 30 minutes à la température ambiante. Le lavage ne durant que quelques instants et portant seulement sur 0,2 g. à 0,3 g. de substance ne retenant que des quantités très faibles d'eau-mère, ce mode de lavage ne risque pas de souiller le phosphate par de l'hydroxyde précipité.

Les précipités étaient ensuite analysés par une méthode volumétrique, qui fera l'objet d'un exposé spécial dans la suite de ce travail; elle indique la quantité de phosphates di et tribasique recueillis. La répartition de l'acide phosphorique était faite de la façon suivante : lorsque les deux premières acidités ont été saturées, il peut exister en solution du phosphate monobasique, provenant de la dissociation hydrolytique du sel dibasique. On comptait donc comme phosphate monobasique la portion d'acide phosphorique non retrouvée dans le précipité. Lorsque la saturation est poussée jusqu'à 3 acidités ou jusqu'au virage de la phtaléine, il est évident qu'il ne peut exister dans la solution du sel monobasique ; la portion d'acide phosphorique non retrouvée dans le précipité, toujours beaucoup plus faible que dans le cas précédent, ne peut correspondre à autre chose qu'à la solubilité du phosphate dibasique, les phosphates alcalino-terreux tribasiques étant pratiquement insolubles, vu surtout le faible volume des liqueurs mises en œuvre. Cette portion était donc comptée comme phosphate dibasique.

Baryte. — La majeure partie des mesures a été faite avec une solution $(HO)^2Ba$ 0,1 n ; mais nous avons aussi utilisé des solutions 0,456 n (à peu près saturée à 20°) et 0,02 n. Lorsqu'on neutralise rapidement à froid les 2 premières acidités, il se forme un précipité

(5) Sanfourche et Focet, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1652.
(6) Joly, *C. R.*, 1883, t. 97, p. 1480.

gélatineux qui n'a pas de composition définie, et si l'addition de baryte est poursuivie sans interruption, on tend vers le phosphate tribarytique, qui paraît impossible à atteindre, même en poussant la saturation jusqu'à la 3e acidité ; du moins nous avons constaté que même après 48 heures de contact avec la solution, il contient encore plusieurs centièmes de phosphate dibarytique. Le virage de la phtaléine, progressif et fugace, a lieu vers 2,4 à 2,5 acidités.

Si l'addition de baryte est suspendue avant la 2e acidité, le précipité devient très rapidement cristallin (en quelques minutes), et sa composition se rapproche d'autant plus de celle du phosphate dibarytique que l'on aura permis à la transformation d'être plus complète : ce sont les conditions favorables à cette transformation qui ont fait l'objet de maintes recherches dans le but de permettre un titrage exact de la 2e acidité. Le mode opératoire indiqué par Joly est le suivant : « On verse la solution de baryte jusqu'à ce qu'un précipité gélatineux se forme nettement ; c'est un sel tribarytique qui, au contact du liquide acide, se transforme spontanément ou par l'agitation en un précipité cristallin de sel dibarytique. En versant lentement de l'eau de baryte, on obtient un nouveau précipité gélatineux qui se transforme rapidement, et l'opération est terminée lorsqu'une goutte de baryte donne une coloration d'un rouge intense qui persiste ». En réalité, ce n'est pas du phosphate tribasique qui se forme dans le cas d'une neutralisation rapide, mais plutôt une variété de dibasique très décomposable par l'eau, comme nos analyses le montrent. D'un autre côté, la méthode de Joly tend à donner des chiffres un peu forts, parce que la transformation demanderait plus de temps pour arriver à son achèvement que l'on n'en consacre d'ordinaire à un titrage.

Cavalier apporte la variante suivante : « On verse la baryte jusqu'à neutralité au méthylorange et on chauffe la liqueur claire, elle donne très rapidement un précipité cristallisé abondant au contact duquel la transformation se produira très vite lorsque l'on continuera l'addition de baryte. » En même temps que plus rapide, le procédé est plus exact que celui de Joly. Il faut observer que le chauffage prescrit n'a d'autre but que de hâter la transformation du précipité, mais il ne doit pas être continué lorsqu'on poursuit le titrage : si celui-ci a lieu entièrement au voisinage de 100°, le virage persistant de la phtaléine ne se produit que vers la 3e acidité, comme l'a montré Villard, qui a indiqué les conditions à observer pour la mesurer exactement. Cette dernière mesure est néanmoins délicate et ne réussit pas toujours de la même façon ; bien que s'efforçant de reproduire un mode opératoire identique, on obtient des chiffres variables entre 2,85 et 3 acidités. Il semble que la 3e fonction ne puisse être saturée que d'une façon asymptotique, sauf exception. Nous trouverons plus loin des analogies avec les autres hydroxydes alcalino-terreux sur cette manière d'atteindre la limite de combinaison.

Dans les conditions variées que nous venons d'exposer, voici comment se répartit l'acide phosphorique entre les divers sels, la solution de baryte étant 0,1 *n* :

Précipité gélatineux	Sel mono 0/0	di 0/0	tribasique 0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	28,5	54,0	17,5
— jusqu'à virage phtaléine (vers 2,4 acid.)	—	54,0	46,0
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	15,0	85,0
— — 48 h. de contact	—	6,0	94,0
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acidités	8,5	85,5	6,0
Neutral. jusqu'à virage phtaléine rapide (vers 2,1 acid.)	—	88,0	12,0
— — — méthode Joly (2,02 acid.)	—	95,75	4,25
— — — méth. Cavalier (2,01 acid.)	—	99,25	0,75
Neutralisation de 3 acidités, filtration immédiate	—	77,0	23,0
— — 30 min. de contact	—	63,5	36,5
— — 2 h. de contact	—	50,0	50,0
— — 24 h. de contact	—	2,5	97,5
— — jusqu'à virage phtaléine à 100°, rapide (2,83 acidités)	—	18,0	82,0
— — jusqu'à virage phtaléine méthode Villard (2,9 acidités)	—	9,5	91,5

Avec la baryte 0,456n, la répartition de l'acide phosphorique est la suivante :

Précipité gélatineux	Sel mono 0/0	di 0/0	tribasique 0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	28,5	50,0	21,5
Neutral. jusqu'à virage phtaléine à froid (vers 2,5 acid.)	—	45,5	54,5
— de 3 acidités	—	19,0	81,0
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acidités	9,0	89,0	2,0
— jusqu'à virage phtaléine à froid (2,09 acid.)	—	91,0	9,0
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	78,5	21,5
— — 24 h. de contact	—	2,5	97,5

Ici aussi, la formation du sel tribasique se poursuit lentement et est presque complète en 24 heures. A noter qu'avec cette concentration de la baryte, la transformation cristalline est extrêmement rapide quand on s'interrompt après neutralisation de la 2e fonction ; si prompte que soit la filtration du précipité, on n'est pas assuré qu'il ne soit pas déjà partiellement cristallin.

A 100°, on peut obtenir le virage de la phtaléine à la 3e fonction, mais pas toujours très exactement ; il est essentiel d'opérer très lentement, surtout en approchant de la fin. Nous avons trouvé des chiffres variant entre 2,87 et 3 ; en particulier, laissant écouler plusieurs minutes entre les additions successives de chaque goutte de solution, ayant soin d'agiter constamment et de ne pas interrompre l'ébullition, la persistance de la teinte rose a lieu pour 2,96 acidités. La composition des précipités variait entre 88,7 et 93,5 0/0 de phosphate tribasique.

Avec la baryte 0,02n, les transformations sont, au contraire, plus lentes, et on trouve la répartition suivante :

Précipité gélatineux	Sel mono 0/0	di 0/0	tribasique 0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	55,0	34,0	11,0
— de 3 acidités	—	26,5	73,5
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acidités	19,25	74,0	6,75
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	49,5	51,75
— — 1 h. 30 de contact	—	54,0	46,0
— — 3 h. de contact	—	54,0	46,0
— — 24 h. de contact	—	19,5	80,5

Dans le cas du précipité gélatineux, la proportion d'acide supposée à l'état de sel monobasique, qui est en réalité celle trouvée en solution, est certainement majorée du fait d'une solubilité relativement forte de la variété instable du phosphate dibarytique, qui de plus est en présence d'un volume d'eau assez élevé par suite de la dilution de la baryte.

En résumé, l'addition d'un excès de baryte à une solution phosphorique tend vers la formation du phosphate tribasique, mais suivant des modalités différentes : 1° L'addition rapide, ne laissant pas au précipité le temps de devenir cristallin, correspond à un virage de la phtaléine incertain et fugace, vers 2,4-2,5 acidités; ce précipité est constitué d'un mélange de sels di et tribasique, ce dernier pouvant provenir de l'action décomposante de l'eau sur une forme de phosphate dibasique particulièrement apte à subir cet effet. Sous l'action d'un excès d'hydroxyde, le sel tribasique va augmentant; après 48 heures, il ne subsiste plus que quelques centièmes de sel dibasique; 2° l'arrêt de la neutralisation à la 2e fonction ou un peu avant permet la transformation rapide dn phosphate dibarytique, et rapproche le virage de la phtaléine de cette 2e fonction; en favorisant la transformation par repos ou chauffage, le virage coïncide assez bien avec elle pour permettre un titrage exact. Un excès d'hydroxyde transforme ensuite le sel dibasique en tribasique, plus lentement d'abord que dans le 1er cas, mais plus complètement après un temps de contact plus prolongé; 3° à 100° rien ne marque la neutralisation de la 2e acidité, mais le virage de la phtaléine tend à coïncider avec la 3e, cela d'autant mieux que l'on procède plus lentement aux additions finales.

Ni à froid, ni à 100°, nous n'avons constaté la formation d'un phosphate plus basique que le tri, contrairement aux observations de Berthelot, qui pensait s'être beaucoup approché du tétrabasique; mais son mode opératoire différait sensiblement du nôtre, car il traitait directement la solution phosphorique par un excès connu de baryte, puis dosait la baryte restée en solution; par différence, il déduisait celle contenue dans le précipité, qu'il considérait comme combinée à l'acide phosphorique. Ce procédé ne permet pas de distinguer entre la baryte réellement combinée et celle simplement adsorhée par le précipité.

Le titrage électrométrique est d'accord avec ces observations : comme, dans l'intervalle des mesures, le précipité subit la transformation cristalline, on se trouve toujours dans le second cas, et on observe pour la 2e fonction de l'acide une inflexion très accentuée, suivie d'une valeur de la différence de potentiel marquant la présence de base libre; rien ne décèle la 3e fonction. La 2e acidité est indiquée exactement avec l'électrode à quinhydrone pour les titrages avec les solutions 0,456*n* (2,01) et 0,1*n* (1,995), moins avec la solution 0,02*n* (2,07), les écarts étant un peu plus accentués avec l'électrode à hydrogène (2,025-2,05-2,13 respectivement). Britton (7)

(7) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1927, t. 131, p. 614.

avait déjà fait des observations analogues, au moyen de l'électrode à hydrogène seulement.

Strontiane. **— Nous avons utilisé des solutions de strontiane 0,1325*n* (à peu près saturée à 20°) 0,1 *n* et 0,02 *n*. A froid les choses se passent comme avec la baryte, c'est-à-dire qu'un excès d'hydroxyde amène toujours au phosphate tribasique; mais, quelles que soient les conditions opératoires, le virage de la phtaléine ne peut se situer en un point utilisable pour un titrage. ı a transformation du précipité de gélatineux en cristallin est plus lente que dans le cas du baryum : elle a lieu en 15 à 30 minutes, si bien que le titrage électrométrique peut être poursuivi en présence de l'une ou de l'autre forme.**

Voici comment se répartit l'acide phospborique lorsqu'on utilise la solution 0,i325*n* de strontiane :

	Sel mono	di	tribasique
Précipité gelatineux	0/0	0/0	0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	41,0	41,0	18,0
— jusqu'à virage phtaléine (vers 2,7 acid.)	—	35,0	65,0
Neutral. jusqu'à virage phtaléine après 16 h. de contact	—	24,0	76,0
Neutralisation de 3 acidités	—	3,0	97,0
			11,0
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acid., filtration immédiate	35,0	54,0	11,0
Neutral. des 2 premières acidités après 16 h. de contact	15,0	77,0	8,0
— jusqu'à virage phtaléine (vers 2,2 acid.)	—	82,0	18,0
— de 3 acidités	—	25,5	74,5

Avec la solution 0,1 *n*, les choses se passent d'une façon analogue :

	Sel mono	di	tribasique
Précipité gélatineux	0/0	0/0	0/0
Neutralisation dés 2 premières acidités	41,0	37,5	21,5
— jusqu'à virage phtaléine (vers 2,75 acid.)	—	28,25	71,75
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	4,25	95,75
— — 16 h. de contact	—	1,0	99,0
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acid. filtration immédiate	19,5	63,0	17,5
— — — 15 h. de contact	21,0	64,0	15,0
— jusqu'à virage phtaléine (vers 2,4 acid.)	—	62,0	38,0
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	3,5	96,5
— — 16 h. de contact	—	3,0	97,0

Enfin, quelques essais avec la solution 0,02*n* ont fourni des résultats du même ordre, à propos desquels on peut faire la même remarque que pour la baryte au sujet de la solubilité du sel dibasique :

	Sel mono	di	tribasique
Précipité gélatineux	0/0	0/0	0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	64,5	12,5	23,0
— de 3 acid. filtration immédiate	—	10,25	89,75
— — 18 h. de contact	—	11,0	89,0
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acidités	33,0	28,0	39,0
— de 3 acidités	—	0	100

Dans tous les cas, le passage du phosphate dibasique au tribasique est intégral, mais ne permet pas un titrage immédiat par obtention d'un virage soit pour la 2e, soit pour la 3e fonction; la

coloration d'abord obtenue disparaît progressivement, et en la ramenant par des additions successives de solution de strontiane, on obtient le rose persistant juste à 3 acidités, mais seulement après plusieurs heures.

A 100°, les choses ne se passent pas comme avec la baryte : le précipité initial étant amené à l'état cristallin, le virage de la phtaléine ne se produit que vers 3,25 acidités, puis disparaît si l'action de la température est prolongée ; une nouvelle addition d'hydroxyde ramène la coloration rose, qui ne persiste définitivement que lorsque la valeur 3,3 est légèrement dépassée. Par exemple, dans une expérience portant sur 10 cm^3 de solution PO^4H^3 0,1 *n*, le virage immédiat à 100° est survenu pour 32,4 cm^3 de strontiane 0,1 ; on a versé jusqu'à 33 cm^3, puis maintenu l'ébullition en ballon fermé muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube à potasse, afin d'éviter l'accès du gaz carbonique de l'air. La décoloration est survenue après 4 heures ; 0,5 cm^3 en plus ont ramené la teinte rose, qui n'a pas disparu après 72 h. d'ébullition, et le titrage en retour a exigé 0,4 cm^3 d'acide 0,1 *n*, ce qui donne 33,1 cm^3 d'hydroxyde entré en combinaison ; corrélativement, l'analyse du précipité lui assigne pour composition $3(PO^4)^2Sr^3, 0,92\,Sr(OH)^2$. Ces faits militent en faveur de l'existence d'une hydroxyapatite de strontium $3(PO^4)^2Sr^3$, $Sr(OH)^2$, dont la formation correspondrait à 33,3 cm^3 de solution d'hydroxyde, et qui doit représenter la limite extrême de combinaison de l'acide phosphorique et de la strontiane dans les conditions de nos expériences.

Ainsi que nous l'avons dit, le titrage électrométrique peut se poursuivre en présence du précipité cristallin ou du précipité gélatineux, pourvu que dans ce dernier cas les mesures soient assez rapides pour prévenir la transformation. Si celle-ci a eu lieu, la 2e fonction est marquée, mais avec assez peu de précision, les inflexions n'étant pas très nettes : avec la solution 0,1325 *n*, on trouve 1,97 (électrode à hydrogène), 2,02 et 2,07 (électrode à quinhydrone) ; avec la solution 0,1 *n*, environ 2,10. Si l'on évite la transformation et qu'on poursuive le titrage en présence du précipité gélatineux, rien ne se manifeste pour la 2e fonction, une inflexion assez aplatie indique la 3e, avec des écarts trop importants pour permettre d'en faire une méthode de titrage. Cependant nous avons trouvé, pour la solution 0,02 *n* et avec l'électrode à hydrogène, la valeur 2,98 indiquée par un point d'inflexion net. Ceci est à rapprocher des analyses relatées plus haut qui montrent que, avec la solution diluée de strontiane, et pourvu que la transformation ait eu lieu, la composition du précipité est celle du phosphate tribasique.

Chaux. — Avec la chaux, nous n'avons utilisé que la solution saturée à 20°, qui est 0,44 *n*. On tend aussi vers le phosphate tribasique, qui n'est jamais cristallin même quand, après la neutralisation des 2 premières fonctions, on a laissé au phosphate dicalcique le temps de subir la transformation, d'ailleurs beaucoup plus lente que dans le cas de la baryte et de la strontiane. Voici la répartition de l'acide phosphorique :

Précipité gélatineux	Sel mono 0/0	di 0/0	tribasique 0/0
Neutralisation des 2 premières acidités	49,25	16,0	34,75
— de 3 acidités, filtration immédiate	—	6,5	93,5
— — 24 h. de contact	—	2,5	97,5
Précipité cristallin			
Neutralisation des 2 premières acidités	24,0	53,0	23,0

Si l'on procède à un titrage rapide, le virage de la phtaléine commence avant 2,9 acidités, pour devenir net vers 2,95; si le titrage est mené lentement, en 30 minutes par exemple, on le perçoit presque exactement à la 3e fonction. Mais au bout de plusieurs heures, la coloration rose disparaît, pour reparaître par additions successives d'hydroxyde ; on obtient sa persistance définitive vers la saturation de 3,3 acidités, mais dans certaines conditions on peut aller plus loin. Les diverses modalités réalisables, qui sont surtout fonction de la température, la concentration ayant peu d'influence, nous ont paru assez intéressantes pour insister sur leur étude; nous avons ainsi poussé la neutralisation de l'acide phosphorique au delà de la 3e acidité, soit au moyen de l'eau de chaux, soit au moyen de la soude en présence d'un excès de chlorure de calcium (5 mol. Cl^2Ca pour 1 P^2O^5) : on sait que les choses se passent qualitativement de la même façon dans les deux cas, mais les phénomènes sont plus nets avec la soude.

A la température ambiante, si l'on continue les additions d'alcali à mesure que s'évanouit la coloration rose de la phtaléine, on atteint comme limite définitive du nombre d'acidités saturées 3,27 à 3,34, que la soude soit normale ou 0,1 *n* (dans 4 essais : 3,27 - 3,30 - 3,33 - 3,34); avec la chaux, seulement 3,20 en moyenne, avec des écarts notables d'une expérience à l'autre. A la température constante de 30° (±0°,5), 3,36 avec la soude, dans 2 essais, environ 3,25 avec la chaux. A 50° (± 0°,5), 3,40 et 3,45 avec la soude, 3,37 avec la chaux. L'emploi de soude en présence de chlorure de calcium présente les deux particularités suivantes : 1° le virage immédiat correspond presque exactement à la 3e fonction, tandis qu'avec la chaux, comme il est dit plus haut, il correspond à des valeurs comprises entre 2,85 et 2,9, sans que la 3e fonction soit marquée par aucun phénomène spécial ; 2° la persistance définitive du rose a lieu pour une saturation plus avancée, comme le montrent les chiffres donnés ci-dessus. Ces deux effets sont dus à la présence d'un sel soluble de calcium, car si l'on fait à 50° le titrage par l'eau de chaux, mais après addition de chlorure de calcium, on trouve le virage provisoire à 3 acidités, le virage définitif à 3,15, comme avec la soude.

La formation de l'hydroxyapatite paraît mise hors de doute par la répétition des valeurs de saturation voisines de 3,33 ; d'ailleurs, son existence est établie depuis longtemps (8) et elle a été récemment obtenue par réaction de la vapeur d'eau à 1100° sur des mélanges plus basiques que le phosphate tricalcique (9). Mais il

(8) Blarez, *C. R.*, 1886, t. 103, p. 264. — Bassett, *J. Chem. Soc.*, 1917 t. 111, p. 620.

(9) Trömel, *Z. physik Chem.*, 1932, t. 158, p. 422.

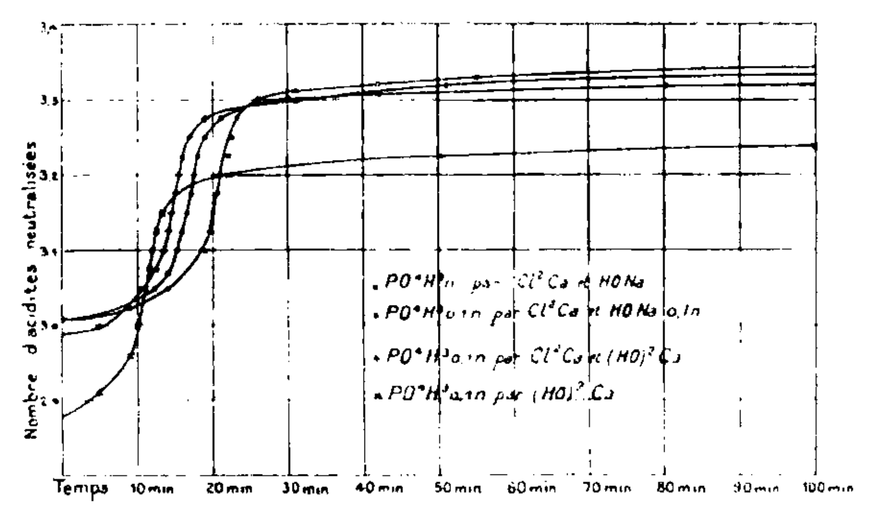
semble que dès 50°, on ne puisse plus la considérer comme la limite de combinaison de la chaux avec l'acide phosphorique, car la valeur 3,33 est notablement dépassée. Si l'on opère à 100°, cela ressort encore plus nettement : la formation de l'hydroxyapatite est immédiate, car le virage provisoire a lieu vers 3,25-3,30 acidités, puis il disparaît si l'action de la température est prolongée ; en le ramenant par des additions successives d'eau de chaux, la coloration rose persiste de plus en plus longtemps sans paraître atteindre une limite délinie. Voici à quels stades de combinaison on parvient par une ébullition prolongée, en opérant comme il a été indiqué à propos de la strontiane :

Durée totale	45 min.	2 h.	7 h. 30	31 h.	122 h.	336 h.
Fonctions acides saturées	3,27	3,31	3,40	3,55	3,70	moins de 3,80

Une marche inverse conduit à des résultats très voisins : on ajoute d'un coup un excès d'eau de chaux et on maintient l'ébullition un temps donné, puis on titre la base demeurée libre : la différence reproduit le degré de saturation trouvé directement pour la même durée.

On peut interpréter ces faits en admettant qu'on tend vers le phosphate tétracalcique, dont la formation par voie sèche est prouvée par l'existence d'un maximum dans le liquidus du diagramme de fusion du système P^2O^5-CaO (10) ; si cette réaction est équilibrée par un phénomène d'hydrolyse fréquent parmi les phosphates basiques, on s'explique que la limite de combinaison demeure indécise entre l'hydroxyapatite et le phosphate tétracalcique.

Il nous faut revenir sur la formation de l'hydroxyapatite qui présente une particularité remarquable : si au lieu de considérer seulement la limite atteinte à chaque température, on suit la marche de la neutralisation en fonction du temps, on constate qu'elle revêt l'allure d'une réaction autocatalytique. D'abord lente aux environs de la 3e fonction, elle s'accélère peu à peu, passe par un maximum, puis se ralentit ; la forme des courbes qui la représentent est plus nette en présence du chlorure de calcium, particulièrement à 50° ; la figure est relative à cette température, pour



(10) Trömel, *Mitt. Kais. Wilh. Inst.*, 1932, t. **14**, *Bull.* 198.

laquelle le point d'inflexion se place entre 10 et 22 minutes après le commencement. A 30°, il ne survient qu'au bout de 4 à 5 heures, à la température ambiante (comprise entre 13° et 20°), aux environs de 20 heures. La valeur du coefficient de neutralisation correspondant au maximum de vitesse est voisine de 3,17 en présence de chlorure de calcium, variable et inférieure à 3,10 si le titrage se fait par l'eau de chaux seule. Les coordonnées du point d'inflexion ne sont d'ailleurs pas invariables, même en répétant les expériences dans des conditions identiques, car le milieu est initialement hétérogène : il s'agit de l'action d'une solution sur un précipité, donc les questions de surface jouent leur rôle, et l'on n'est pas dans les conditions où il est légitime d'appliquer les lois des vitesses de réaction; d'un autre côté, il ne faut pas oublier qu'au-dessus de 30°, l'hydroxyapatite ne constitue plus la limite de la réaction; il serait donc vain de tenter de réduire celle-ci an cas classique de l'autocatalyse. Il est probable que l'accélération constatée provient de l'accroissement progressif du nombre de germes d'hydroxyapatite présents dans le précipité.

Il faut remarquer que les précipités basiques obtenus en présence de chlorure de calcium retiennent des traces de chlore que les lavages sont impuissants à enlever.

Par électrotitrimétrie, la 2e fonction de l'acide phosphorique n'est jamais perçue, les courbes manifestant seulement dans la zone correspondante des discontinuités dues à la transformation du précipité, observation en accord avec les travaux de Wendt et Clarke (11); la 3e fonction est indiquée nettement et assez exactement (3 à 3,05) avec l'électrode à hydrogène, beaucoup moins nettement avec l'électrode à quinhydrone. Les phénomènes postérieurs à la neutralisation de la 3e acidité sont beaucoup trop lents à la température ordinaire pour être sensibles par cette méthode. Appliquée à une solution de phosphate monocalcique, elle donne les même résultats qu'avec l'acide phosphorique, comme on peut s'y attendre : la 2e fonction n'est pas accusée, mais remplacée par la 3e; au contraire, si l'on cherche à titrer ainsi du phosphate dicalcique en suspension dans l'eau, on ne trouve qu'un point d'inflexion intermédiaire entre la 2e et la 3e fonction, cette dernière n'étant nullement marquée. Il est probable qu'avec le phosphate dicalcique préparé à l'avance, et relativement peu divisé, la saturation de la 3e acidité n'est pas assez rapide pour se compléter pendant la durée des mesures.

La constitution des phosphates tribasiques. — Il est maintenant incontestable qu'avec deux au moins des hydroxydes alcalino-terreux, la strontiane et la chaux, les phosphates tribasiques ne constituent pas le dernier terme de la neutralisation de l'acide phosphorique. Nous avons exposé (12) d'autres raisons qui, s'ajoutant à celle-ci, nous persuadent que leur constitution ne doit pas être envisagée comme on l'a fait jusqu'ici : bornons-nous à rappeler

(11) Wendt et Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 881.
(12) Sanfourche, *C. R.*, 1933, t. 196, p. 935.

d'après Zindzadzé (13) que le p_H du phosphate tricalcique, 6,8, est inférieur à celui du dicalcique, 7,5, fait inexplicable si tous deux sont considérés comme des sels de l'acide orthophosphorique ; que plusieurs propriétés physiques et chimiques varient non seulement d'un échantillon à l'autre, mais encore dans le même échantillon au fur et à mesure qu'il vieillit : la solubilité est dans ce cas. Enfin, l'eau que conserve le phosphate tricalcique fait partie de ce sel d'une tout autre façon que l'eau de cristallisation des sels hydratés ; alors que ceux-ci possèdent un nombre fixe de molécules d'eau, qu'ils sont caractérisés à chaque température par une tension de dissociation bien déterminée, et qu'ils perdent toute cette eau à des températures relativement basses, le phosphate tricalcique a les propriétés suivantes : séché à la température ordinaire jusqu'à poids constant, il conserve une portion d'eau d'environ 13 0/0, qui ne correspond à aucun hydrate défini et qui varie avec l'ancienneté du produit, devenant environ 9 au bout d'un an (nous avons trouvé 9,2 0/0, Zindzadzé 8,9 0/0) ; par séchage à 100°, on n'obtient pas le phosphate anhydre, comme le prétend maint traité, mais il retient une proportion d'eau équivalent à 1 molécule dans un phosphate fraîchement précipité, à un peu moins dans un produit ancien. Il ne constitue pas un hydrate à tension de vapeur fixe pour chaque température, mais perd son eau progressivement à mesure qu'on le chauffe, d'une façon à peu près proportionnelle à la température ; enfin, pour éliminer totalement cette eau, il faut aller jusqu'au rouge. Voici comment se comportent trois phosphates tribasiques ainsi traités aussitôt après leur préparation, effectuée par neutralisation à 100°, jusqu'à la 3e fonction, d'une solution phosphorique à 0,1 *n* par les hydroxydes alcalino-terreux :

	Ca	Sr	Ba
Poids après séchage à 100°	0g,322	0g,4635	0,6125
Poids après calcination jusqu'à poids constant	0g,303	0g,446	0,5945
Eau fixe à 100°	1,08 mol.	0,99 mol.	1 mol.
Proportion d'eau éliminée à 150°	0	0	0
— — — 190°	5,2 0/0	5,7 0/0	0
— — — 310°	13,1	17,1	0
— — — 380°	13,1	17,1	11,1 0/0
— — — 470°	34,0	23,0	16,6
— — — 850°	68,5	60,0	78,0
— — — 950°	81,6	91,5	80,5

Une expérience analogue a été répétée sur un échantillon de phosphate tricalcique vieux d'un an et préparé par double décomposition entre le nitrate de calcium et le phosphate disodique additionné d'ammoniaque ; ce sel, un peu trop basique comme toujours quand on emploie ce procédé, contenait 9,2 0/0 d'eau totale, dont 4,65 0/0 d'eau fixe à 100°, correspondant à 0,84 molécule. Ceci indiquerait que ce n'est pas seulement l'eau totale, mais aussi l'eau combinée qui diminue avec le temps. Cette eau s'élimine de la façon suivante :

180°	260°	360°	475°	580°	700°	900°	1000°
33,7 0/0	39,2 0/0	58,3 0/0	67,1 0/0	75,8 0/0	88,7 0/0	95,0 0/0	97,5 0/0

(13) Zindzadzé, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1924. Thèse Paris, 1932.

Le produit, initialement amorphe et d'aspect vitreux sous le microscope, est devenu opaque après calcination.

Nous avons proposé à ces divers faits l'explication suivante : à côté de l'acide orthophosphorique, on peut admettre qu'il existe un acide $P^2O^9H^6$, qui n'est autre que le corps PO^4H^3,1/2 H^2O bien connu et isolé, mais considéré jusqu'ici comme un simple hydrate de l'acide orthophosphorique. Dans certaines conditions, ce seraient les sels de cet acide, que nous avons dénommé *hydroxy-phosphorique*, qui prendraient naissance, et en particulier le phosphate tricalcique en serait le sel acide $P^2O^9H^2Ca^3$: il est donc possible de combiner plus de 3 molécules de chaux, la limite étant le phosphate tétracaicique $P^2O^9Ca^4$, ce qui expliquerait le dégagement de chaleur constaté lors de la combinaison d'une 4e molécule d'alcali (1,6 kg.-cal. avec la soude, non mesuré avec les autres bases). La variabilité des propriétés du phosphate tricalcique avec le temps et les traitements subis proviendraient d'une transformation qui ferait passer ce sel acide à l'état de véritable orthophosphate tricalcique $P^2O^8Ca^3$, d'où modification de la solubilité, de l'eau combinée, etc. L'acidité de ce sel constatée par les mesures de p_H perdrait tout caractère anormal, de même que l'énergie avec laquelle il retient l'eau combinée, qui ne serait plus simplement de l'eau de cristallisation, mais de l'eau de constitution, dont le départ laisse l'orthophosphate tricalcique (14). D'autres propriétés encore pourraient trouver dans ces hypothèses une explication, entre autre l' « assimilabilité » des divers phosphates calciques, définie d'après la solubilité dans le citrate d'ammonium. Nous nous réservons d'examiner plus tard ces divers points, dont l'étude n'est pas eneore arrivée à maturité.

Conclusions.

La neutralisation d'une solution phosphorique par un hydroxyde alcalino-terreux aboutit à un terme différent suivant la base utilisée et les circonstances de la réaction : avec la baryte, on arrive au phosphate tribasique, lentement à froid, plus rapidement à 100° : la strontiane fournit à froid un phosphate tribasique, et à 100° on décèle une hydroxyapatite ; la chaux donne à froid, mais non immédiatement, du phosphate tribasique, qui se transforme lentement en hydroxyapatite, et à 100° directement l'hydroxyapatite, à laquelle peut encore se combiner un surplus de base, tendant vers le phosphate tétracaicique sans y parvenir (15). Dans les trois cas,

(14) Danneel et Fröhlich, qui ont étudié spécialement les conditions de préparation des phosphates calciques purs (*Z. Elektrochem.* 1930, t. 36, p. 302), sont encore plus catégoriques que nous, et déclarent que personne jusqu'à présent n'a eu en sa possession l'individu $P^2O^8Ca^3$, pour la raison qu'il ne peut prendre naissance à partir de solutions aqueuses.

(15) Lorah, Tartar, et L. Wood (*J. Amer. chem. Soc.* 1929, t. 51, p. 1097), sont arrivés à des conclusions analogues aux nôtres par une voie très différente ; ils étudiaient l'hydrolyse à 100° des phosphates tribasiques alcalino-terreux : celui de calcium aboutit à l'hydroxyapatite, ainsi que celui de stontium, mais ce dernier plus lentement ; quant à celui de baryum, il n'y a pas d'apparence qu'il soit décomposé en donnant un sel plus basique.

on n'arrive pas immédiatement à 100° aux limites extrêmes de combinaison, mais d'une façon en quelque sorte asymptotique ; seulement, le temps nécessaire pour y atteindre pratiquement se chiffre par minutes avec la baryte, par heures avec la strontiane, par jours avec la chaux.

Les modalités de ces diverses réactions permettent de titrer, la phtaléine étant prise comme indicateur, avec la baryte la 2e ou la 3e fonction de l'acide phosphorique : avec la chaux, la 3e seule ; avec la strontiane, ni l'une ni l'autre. La méthode électrométrique décèle la 2e fonction avec la baryte, la 3e avec la chaux, l'une ou l'autre avec la strontiane, ces mesures étant susceptibles d'un degré de précision variable suivant les conditions.

Les anomalies relevées dans certaines propriétés des phosphates tribasiques s'expliquent si l'on considère ces sels comme ceux d'un acide hydroxyphosphorique $P^2O^9H^8$, capable de se combiner avec 4 molécules de base alcalino-terreuse.

N° 89. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. II. Le dosage volumétrique de l'acide phosphorique et des phosphates ; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(24.4.1933.)

Exposé et discussion d'une méthode volumétrique de dosage de l'acide phosphorique libre ou combiné, méthode fondée sur la mesure des 1re et 3e fonctions de cet acide.

Une méthode purement volumétrique permettant de doser l'acide phosphorique non seulement libre, mais encore sous forme de sels métalliques, rendrait de grands services ; aussi, nombreuses sont les tentatives faites dans cette voie. Le principe en est le suivant : pour connaître la composition d'un phosphate de basicité quelconque, il suffit de déterminer soit le cation et l'anion, que fournirait directement la méthode pondérale, soit la quantité d'acide phosphorique libre ou combiné sous forme de phosphate primaire, secondaire ou tertiaire : ces formes ne pouvant être en nombre supérieur à deux dans une même phase, il s'agit en somme de résoudre un système à 2 inconnues, d'où la nécessité d'établir 2 équations. Pour cela, on effectuera deux titrages dont le terme sera indiqué par le virage d'indicateurs marquant la saturation d'un nombre différent et bien déterminé de fonctions de l'acide phosphorique. Tout se ramène au choix de ces fonctions, et par suite des indicateurs ; l'un s'offre immédiatement, c'est le méthylorange, dont la zone de virage correspond à la première fonction de l'acide, quelle que soit la combinaison dans laquelle il est engagé, sauf une restriction qui sera envisagée plus loin. La difficulté gît dans le choix du second indicateur. Le mémoire précédent a montré qu'un même indicateur, la phénolphtaléine, peut marquer la neutralisation de degrés d'acidité très différents, même dans le cas restreint d'un groupe de bases

aussi homogène que les hydroxydes alcalino-terreux. Les chercheurs se sont donc ingéniés à tourner la difficulté, et se sont adressés à deux types de réactions, concernant tous deux la neutralisation de la 3e fonction de l'acide phosphorique.

Titrage en présence d'un sel de calcium et de phénolphtaléine. — Nous avons vu que la chaux agissant sur une solution phosphorique provoque le virage au rose de la phtaléine à l'approche de la 3e fonction ; si on remplace l'eau de chaux par la soude, avec addition d'un sel calcique soluble, le virage se rapproche encore davantage de cette 3e fonction. Sur cette particularité, Kobn (1) s'est fondé pour proposer dès 1908 un procédé de dosage des phosphates solubles, mais il reconnaissait que le virage est difficile à saisir à cause du précipité en suspension, ce qui l'obligeait à recourir à un type de coloration, artifice toujours fâcheux ; d'ailleurs, l'emploi de la phtaléine ne permet pas d'opérer en présence de sels ammoniacaux.

Plus récemment, Drachoussoff et Douchy (2), nonobstant ces inconvénients, ont de nouveau proposé l'emploi de cette méthode en la généralisant ; ils commencent par ramener la solution à la monobasicité, par neutralisation en présence de méthylorange ; puis, ajoutant le sel de calcium, ils titrent en présence de phtaléine, ce qui amène à la tribasicité : la différence de deux titrages permet de calculer l'acide phosphorique. Quelques-unes de leurs assertions méritent d'être examinées. Il faut d'abord remarquer que le virage n'est jamais atteint d'une façon absolument nette, mais assez progressivement : l'un de nous a signalé dans le précédent mémoire qu'il en est presque toujours ainsi avec les trois bases alcalino-terreuses ; soit pour cette raison, soit à cause de la diffusion de la lumière occasionnée par l'abondant précipité en suspension, il y a une légère incertitude sur le terme du titrage. Elle est cependant minime quand la proportion de sel calcique par rapport à l'acide phosphorique est convenablement choisie ; les auteurs préconisent un rapport moléculaire $\frac{Cl^2Ca}{P^2O^5}$ au moins égal à 5 ; ils n'ont pas fixé de limite supérieure, mais nous avons observé que si ce rapport est trop élevé, les valeurs trouvées sont faussées par excès, le virage ayant lieu en retard sur la 3e fonction :

$\frac{Cl^2Ca}{P^2O^5} =$ 2,5 Virage progressif à 2,985 acidités, assez net à 2,99, décoloré après 20 min.
5 Virage assez net à 3,0, décoloré après 10 min.
7,5 Virage assez net à 3,0, décoloré après 5 min.
12,5 Virage progressif à 3,025 décoloré après 5 min.

il reste en somme un palier suffisant pour opérer un bon titrage puisque la proportion de sel calcique peut varier de 5 à 10 environ ; cependant, cela exige une connaissance au moins approximative du résultat cherché.

(1) Kohn. *Chem. Ztg.*, 1908, t. **32**, p. 475.
(2) Drachoussoff et Douchy. *Chim.* et *Ind.*, 1928, t. **20**, p. 823.

La décoloration constatée au bout de peu de temps, ainsi que les chiffres trop élevés en présence d'un grand excès de sel calcique, sont évidemment en rapport avec la formation d'hydroxyapatite, que nous avons montrée être la véritable limite de l'action de la chaux sur les solutions phosphoriques à froid, et qui correspond à la neutralisation de 3,33 acidités ; le début de cette formation est assez lent pour ne pas gêner le titrage, mais les phénomènes qui en résultent cessent d'être négligeables si l'on opère comme le préconisent Drachoussoff et Douchy. Au lieu d'un titrage direct, ils prescrivent d'aller jusqu'à réaction nettement alcaline, puis de revenir en arrière au moyen d'une liqueur acide titrée. Les résultats sont alors sérieusement altérés, parce que la formation d'hydroxyapatite, favorisée par l'excès d'alcali, ne permet pas au titrage en retour de retrouver le chiffre qu'aurait donné le titrage direct ; la disparition de la teinte rose est d'ailleurs plus progressive que son apparition, ce qui ajoute à l'incertitude. Voici ce que nous avons trouvé en comparant les deux modes opératoires dans le titrage de 10 cm³ PO^4H^3 0,1 *n* par HONa 0,1 *n* :

Rapport molée. $\frac{Cl^2Ca}{P^2O^5}$	Titrage direct en cm³	Titrage en retour après 1 min. d'agitation en cm³
2,5	29,9	31 — 0,85 = 30,15
5	30	31 — 0,75 = 30,25
7,5	30	31 — 0,6 = 30,4
12,5	30,25	31 — 0,45 = 30,55

Le titrage direct est donc à recommander ; il permet d'attendre de bons résultats de cette méthode, en observant quelques précautions ; naturellement, elle ne s'applique pas en présence des sels ammoniacaux. Le cas des phosphates de fer et d'aluminium, qui présente des anomalies, sera examiné à la suite.

Titrage argentimétrique. — Ces méthodes sont fondées sur la propriété que possède l'acide phosphorique d'être précipité intégralement, dans des conditions convenables, par le nitrate d'argent. Les premiers procédés reposant sur ce principe consistaient à utiliser un excès de sel d'argent et à titrer cet excès après filtration du phosphate d'argent (3) ; cette manipulation complique assez sérieusement le titrage, tout en nuisant à son exactitude. Une voie plus féconde a consisté à observer que le précipité étant toujours constitué par du phosphate triargentique, la quantité d'acide mise en liberté dans la réaction dépend de la dose d'acide phosphorique, et permet donc de connaître celui-ci, pourvu que l'on parte d'un sel de basicité connue :

$$(1)\quad PO^4H^3 + 3NO^3Ag = PO^4Ag^3 + 3NO^3H$$
$$(2)\quad PO^4NaH^2 + 3NO^3Ag = PO^4Ag^3 + 2NO^3H + NO^3Na$$
$$(3)\quad PO^4Na^2H + 3NO^3Ag = PO^4Ag^3 + NO^3H + 2NO^3Na$$
$$(4)\quad PO^4Na^3 + 3NO^3Ag = PO^4Ag^3 + 3NO^3Na$$

(3) Rosin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, t. 33, p. 1099. — Bury. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, t. 41, p. 352. — Kolthoff. *Pharm. Weekblad*, 1922, t. 59, p. 205. — *U. S. Pharm.* IX.

Ces réactions sont équilibrées, le phosphate triargentique étant soluble dans les acides ; la libération d'acide nitrique tendrait à les limiter, mais elles sont complètes si l'acide est neutralisé à mesure qu'il se forme ; l'opération revient donc à titrer au moyen d'alcali jusqu'au terme de la réaction, qu'on constate par un indicateur approprié. La difficulté réside dans le choix de cet indicateur. Moerk (4) a d'abord cherché la solution dans la suppression de tout indicateur et son remplacement par l'observation de la fin de la précipitation du phosphate triargentique ; quand, au cours de l'addition de soude, on voit que le précipité devient plus compact, on décante dans un autre récipient une partie de la solution surnageante, sur laquelle on continue le titrage ; s'il y a encore formation d'un précipité, le tout est reversé dans le premier vase, on agite, on attend le dépôt, on décante dans le second vase une portion de la solution, sur laquelle le titrage est poursuivi, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une goutte de soude donne un précipité brun ne revenant pas au jaune par mélange avec le liquide surnageant du premier récipient.

Ce mode opératoire peu élégant ne pouvait que servir d'acheminement vers un autre plus commode ; en effet, Moerk et Hugues (5) ont ensuite préconisé le rouge de méthyle comme indicateur, mais en laissant subsister la décantation de la solution, la limitant toutefois à la fin du titrage. Ils ont obtenu par ce procédé une précision que ne peuvent atteindre les précédents.

Signalons encore la méthode d'Hegediis (6), qui consiste aussi à titrer l'acidité formée au cours de la précipitation du phosphate triargentique, mais après séparation du précipité et élimination de l'excès de sel d'argent. Ce n'est pas une simplification, et de plus l'indicateur utilisé est la phénol-phtaléine, qui ne permet pas d'opérer en présence de sels ammoniacaux ou alcalino-terreux.

Nous avons reconnu que le rouge de méthyle utilisé par Moerk et Hugues est l'indicateur le plus convenable, et nous avons à la fois simplifié et généralisé leur mode opératoire, de manière à permettre non seulement le dosage de l'acide phosphorique, mais encore la résolution de problèmes plus compliqués, par exemple sa répartition entre divers sels de basicité différente.

Le titrage est conduit de la manière suivante : un volume de solution, s'il s'agit de phosphates solubles, ou un poids connu mis en suspension dans l'eau, pour les phosphates insolubles, le tout renfermant moins de 0,2 g. PO^4H^3, est additionné d'une goutte de méthylorange, et on amène exactement à la neutralité, soit par la soude, soit par l'acide 0,1*n* suivant le cas. On ajoute 20 cm³, mesurés à peu près, d'une solution de nitrate d'argent à 5 0/0, et 2 gouttes de rouge de méthyle, puis on verse la soude 0,1*n* jusqu'à virage au jaune ; il n'est pas nécessaire pour l'observer de séparer le précipité de phosphate triargentique, comme font Moerk et Hughes, il suffit d'attendre quelques instants sa sédimentation, qui est

(4) Moerk. *Amer. J. Pharm.*, 1922, t. **94**, p. 641.
(5) Moerk et Hugues. *Amer. J. Pharm.*, 1922, t. **94**, p. 650.
(6) Hegediis. *Z. anal. Chem.*, 1928, t. **75**, p. 111.

d'autant plus rapide qu'on approche davantage du terme de la réaction. Vers la fin du titrage, on ajoute une goutte de rouge de méthyle, car celui-ci perd de sa sensibilité au cours de l'opération ; quand le virage est atteint, une nouvelle goutte d'indicateur, ajoutée après le dépôt du précipité, se décolore instantanément. Avec un peu d'habitude, on arrive à apprécier la fin de la réaction à une goutte de soude près.

La façon de conduire les calculs se déduit aisément des équations écrites plus haut ; en voici l'application dans les diverses circonstances qui peuvent se présenter.

Cas des phosphates en solution. — Lorsqu'il s'agit de phosphates alcalins, ou d'une solution de phosphates acides d'autres métaux, on utilise directement la solution aqueuse. On peut se trouver soit en présence d'un phosphate monobasique avec excès d'acide, soit d'un mélange de phosphates mono et dibasique, soit d'un mélange de phosphates di et tribasique, soit d'un phosphate tribasique avec excès d'alcali.

Si l'on a affaire à un mélange de phosphate monobasique et d'acide libre, le méthylorange est coloré en rose ; on traite par la soude 0,1 n jusqu'à virage jaune, soit a cm³, puis on ajoute le nitrate d'argent et le rouge de méthyle et on continue le titrage sans remplir la burette ; soit b cm³ la seconde lecture, comptée depuis le zéro de la burette. On aura :

PO^4H^3 libre .... $= a \times 0,0098$ g.
PO^4H^3 à l'état monobasique .... $= (b - 3a)\ 0,0049$ g.

S'il n'existe pas d'acide libre, on en est averti par la coloration jaune du méthylorange et l'on se trouve dans l'un des trois derniers cas. On verse l'acide 0,1 n jusqu'à virage au rose, soit a cm³ ; on ajoute le nitrate d'argent et le rouge de méthyle, et l'on effectue le titrage par la soude 0,1 n, soit b cm³. Si $2a < b$, on est en présence d'un mélange de sels mono et dibasique ; on a :

PO^4H^3 à l'état dibasique .... $= a \times 0,0098$ g.
PO^4H^3 à l'état monobasique .... $= (b - 2a)\ 0,0049$ g.

Si $2a > b > a$, le mélange est formé de sels di et tribasique ; on a :

PO^4H^3 à l'état dibasique .... $= (b - a)\ 0,0098$ g.
PO^4H^3 à l'état tribasique .... $= (2a - b)\ 0,0049$ g.

Enfin, si $a > b$, la solution contient un phosphate tribasique et de l'alcali libre ; on a :

$$PO^4H^3 \text{ à l'état tribasique} = b \times 0,0049 \text{ g.}$$

L'alcali libre correspond à la différence $(a - b)$; on peut le calculer en multipliant cette différence par le poids déci-normal de l'alcali dont il s'agit correspondant à 1 cm³ de la liqueur utilisée pour le titrage. Celle-ci étant 0,1 n, le coefficient sera 0,004 pour la soude, 0,0056 pour la potasse, 0,0017 pour l'ammoniaque. Les coefficients 0,0098 et 0,0049 sont ceux permettant l'évaluation de l'acide phosphorique en PO^4H^3 ; on l'exprimerait en P^2O^5 en les remplaçant par

0,0071 et 0,00355, ou de toute autre façon au moyen de facteurs appropriés.

Lorsque dans le premier titrage on va de l'alcalinité vers l'acidité, on doit observer le virage du méthylorange du jaune au rouge, ce qui est plus délicat que dans la marche inverse qui est la plus coutumière ; on peut obvier à cette petite difficulté en ajoutant préalablement un excès connu d'acide titré, ce qui ramène au premier cas ; dans le calcul ultérieur, on déduira des volumes de soude trouvés celui de cet acide. L'acide utilisé peut sans inconvénient être l'acide chlorhydrique, mais il faut alors augmenter la dose de nitrate d'argent, une partie de celui-ci servant d'abord à précipiter le chlore.

Cas des phosphates insolubles. — Si l'on a affaire à des phosphates insolubles, presque toujours il suffit de les mettre en suspension dans l'eau pour opérer les titrages, l'insolubilité plus grande du phosphate triargentique permettant aux réactions de s'effectuer ; après l'addition du nitrate d'argent, on attend quelques minutes avant de procéder aux titrages.

Mais il est préférable de las dissoudre dans un excès d'acide titré et opérer sur cette solution les deux titrages successifs par la soude. Si c est le volume de cet acide, a le volume de soude nécessaire pour amener le virage du méthylorange, b le volume de soude total (compté depuis le zéro sans remplir de nouveau la burette) pour amener le virage du rouge de méthyle, on aura dans le cas d'un mélange de phosphates di et tribasique ($b > c$) :

$$PO^4H^3 \text{ à l'état dibasique} = (b - c)\,0{,}0098 \text{ g.}$$
$$PO^4H^3 \text{ à l'état tribasique} = (2c - a - b)\,0{,}0049 \text{ g.}$$

Si $b < c$, le mélange initial était formé de phosphate tribasique et d'un excès de base .

$$PO^4H^3 \text{ à l'état tribasique} = (b - a)\,0{,}0049 \text{ g.}$$

L'excès de base correspond à la différence ($c - b$), d'où on peut le calculer en multipliant par le facteur approprié, par exemple $0{,}056/2 = 0{,}0028$ s'il s'agit de chaux.

La méthode argentimétrique est très recommandable par sa rapidité et sa précision ; nous l'avons utilisée en particulier à l'étude précédente sur la formation des phosphates alcalino-terreux, et elle nous a servi à l'établissement d'un système de contrôle de la fabrication des phosphates d'ammonium.

Cas des phosphates de fer et d'aluminium. — Le principe des méthodes précédentes est en défaut lorsque l'acide phosphorique est uni au fer ou à l'aluminium ; en effet, il repose sur la mesure de l'intervalle entre la 1re et la 3e fonction de l'acide phosphorique : or, dans ce cas spécial, le virage du méthylorange est en retard, car lorsqu'il se produit, on a déjà dépassé la neutralisation de la 1re fonction, par suite de la précipitation d'un phosphate basique :

$$(5)\quad (PO^4)^3H^6Al + 2HONa = PO^4Al + 2PO^4H^2Na + 2H^2O.$$

Ce n'est pas exactement le phosphate trialuminique qui se précipite, mais un sel un peu moins basique, de composition Al^2O^3, 1,1

P^2O^5 ; la constance de cette composition, qui a été vérifiée à plusieurs reprises, mérite de retenir l'attention, car elle ne correspond pas à une formule exacte. C'est un indice de formation possible de complexes.

Quant à la réaction en présence de nitrate d'argent et de rouge de méthyle, elle ne correspond pas non plus à la neutralisation de la 3e acidité ; la formation d'un complexe acquiert ici une grande probabilité, car le précipité jaune qui se forme ne ressemble pas au phosphate triargentique. Alors que celui-ci est dense et se sédimente rapidement, celui-là est volumineux, ne se dépose qu'avec une grande lenteur et traverse obstinément les filtres ; il n'est pas constitué d'un mélange de phosphate triargentique et d'hydrate ou de phosphate d'aluminium, car il est entièrement soluble dans l'ammoniaque. La fait que l'aluminium échappe à ce réactif montre qu'il doit être engagé dans un anion complexe. Nous pensons continuer ultérieurement son étude, qui nous aurait trop éloignés de notre but actuel.

Le titrage par la méthode Drachoussoff et Douchy présente cette particularité remarquable qu'il fournit des résultats presque exacts, bien que le principe même de cette méthode ne puisse plus être invoqué. Le virage du méthylorange est en retard sur la 1re fonction, mais il se trouve que le second titrage, en présence de chlorure de calcium et de phtaléine, indique la 3e fonction avec le même retard, ce qu'on peut exprimer par l'équation suivante :
(6) $(PO^4)^3H^6Al + 4\ Cl^2Ca + 8\ HONa = 4/3\ (PO^4)^2Ca^3 + 1/3PO^4Al + 2/3\ (HO)^3Al + 8ClNa + 6H^2O$ qui est seule d'accord avec l'expérience, en dépit de sa complication ; comme elle entraîne la consommation de 8HONa, la différence avec (5) est $8 - 2 = 6$, pour $3PO^4$: on mesure bien un intervalle de 2 fonctions acides par molécule de PO^4H^3, ce qui ne serait plus vérifié si l'on écrivait les équations suivantes, qui paraissent plus simples, l'une correspondant à la tribasicité :
(7) $(PO^4)^3H^6Al + 3Cl^2Ca + 6HONa = PO^4Al + (PO^4)^2Ca^3 + 6ClNa + 6H^2O$; l'autre à une tétrabasicité apparente :
(8) $(PO^4)^3H^6Al + 4{,}5\ Cl^2Ca + 9\ HONa = 1{,}5\ (PO^4)^2Ca^3 + (HO)^3Al + 9ClNa + 6H^2O$.
Il resterait encore à envisager l'intervention de complexes alumino-phosphoriques, qui pourrait fournir une explication plus logique de cette réaction.

Quoi qu'il en soit, la conclusion pratique est que le dosage est possible, quoique peu précis, d'abord à cause de la difficulté d'apprécier le virage des indicateurs en présence des précipités, ensuite parce que la différence entre les deux titrages ne correspond pas exactement à 2 fonctions, puisque nous avons vu que la premier consomme un peu moins de soude que ne l'indique la réaction (5), le précipité étant un peu moins basique que le phosphate trialuminique.

Les mêmes raisonnements s'appliqueraient aux phosphates de fer ; mais les titrages sont rendus à peu près impossibles à cause de la coloration des solutions et des précipités, qui empêchent de distinguer le virage des indicateurs.

N° 90. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. III. Equilibres entre l'acide phosphorique et le sulfate de calcium sous ses divers états; par MM. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE.

(24.4.1933.).

Etude de la solubilité du sulfate de calcium dans les solutions phosphoriques à des concentrations et des températures variées ; équilibres entre les hydrates de ce sel ; sa décomposition par l'acide phosphorique concentré.

Une solution d'acide phosphorique constitue un milieu d'autant plus déshydratant que sa concentration est plus élevée; par suite, elle pourra se maintenir en équilibre avec les diverses formes d'un sel hydraté qui y est plongé. De tels équilibres sont particulièrement intéressants dans le cas d'un sel comme le sulfate de calcium, peu soluble dans ce milieu, capable de revêtir plusieurs états d'hydratation, et qui de plus est susceptible d'être décomposé quand la concentration de l'acide devient élevée. Nous avons examiné ces divers aspects de la question, et en même temps nous avons déterminé la solubilité du sulfate de calcium en fonction de la concentration et de la température.

Les matières premières étaient du gypse pur, préparé par double décomposition et répondant exactement à la formule $SO^4Ca, 2H^2O$, et de l'acide phosphorique pur; le mode opératoire était le suivant: dans 50 cm^3 de solution, on introduit 5 g. de gypse, quantité en assez large excédent pour que, la saturation atteinte, elle laisse un résidu suffisant aux examens ultérieurs. Ce mélange, renfermé dans un petit flacon hermétiquement bouché, est soumis pendant 24 heures à la température voulue, avec agitation trois fois par heure. Les températures adoptées étaient 15, 30, 50, 70, 80, 90 et 110°, la dernière ne s'appliquant qu'aux solutions dont le point d'ébullition lui est supérieur ; elles sont obtenues, la première par immersion dans un bain d'eau, les autres dans une étuve chauffée électriquement, et maintenue à 1° près. La saturation atteinte, on filtre sur creuset de Gooch afin de séparer l'insoluble, en s'arrangeant pour éviter le refroidissement pendant la filtration ; la solution d'ailleurs demeure très facilement en sursaturation, sans doute à cause de la viscosité du milieu, si bien qu'on n'a pas à s'inquiéter des précipitations que le refroidissement pourrait provoquer. Cette facilité de sursaturation nous a empêchés d'opérer par dissolution à une température supérieure à celle faisant l'objet de la mesure, suivie du refroidissement à cette température ; de telles solutions resteraient sursaturées très longtemps, même en présence de l'excès de sel solide, et on ne saurait jamais si l'on est au point exact de saturation. Nous avons préféré procéder directement, au risque de demeurer un peu en deçà de la saturation; par conséquent, les chiffres de solubilité sont approchés plutôt par défaut.

Les analyses ont lieu sur une partie aliquote des solutions, prélevée par pesée, les mesures de volume étant peu précises à cause de la viscosité. Pour les températures et les concentrations élevées,

la filtration est inutile, le précipité se sédimente si rapidement qu'il est facile de prélever du liquide clair par simple décantation, après quelques minutes de repos. Le résidu demeuré sur le filtre est lavé avec du formiate d'éthyle (1) pour en éliminer l'acide phosphorique, puis séché jusqu'à poids constant dans un courant d'air sec à la température ambiante, afin de ne pas modifier l'état d'hydratation des sels.

Dans la solution, on dose séparémentles ions SO^4 et Ca, à titre de vérification, le sulfate de calcium étant calculé à partir de chacun d'eux ; dans les tableaux qui suivent, le chiffre indiqué est la moyenne des résultats ainsi trouvés. Mais à partir du moment où la température et la concentration sont assez élevées pour que la décomposition du sulfate de calcium intervienne, le chiffre calculé d'après le dosage de SO^4 est supérieur à celui calculé d'après le dosage de Ca. C'est ce dernier qui est alors choisi, le premier concernant non seulement le sulfate, mais aussi l'acide sulfurique libre provenant de la décomposition. Le résidu était complètement analysé, de manière à connaître les sels le constituant ainsi que leur état d'hydratation ; l'eau de cristallisation était obtenue par dessiccation à 130°, température suffisante pour déshydrater tous les sels pouvant être présents.

On constate d'abord qu'à concentration et température suffisamment élevées, la réaction $2PO^4H^3 + SO^4Ca \rightleftarrows (PO^4)^2H^4Ca + SO^4H^2$ se passe dans le sens direct, ce qui devient manifeste par la précipitation de phosphate monocalcique ; ceci se produit dès 30° pour la solution à 1000 g. P^2O^5 par litre, à 50° pour la solution à 801 g., à 80° pour celle à 599 g., à 100° pour celle à 301 g.

Il faut ensuite évaluer l'état d'hydratation des sels solides lorsque l'analyse révèle la présence d'eau de cristallisation ; à partir d'une certaine concentration et d'une certaine température, on ne trouve plus assez d'eau de cristallisation pour que les sels présents soient au maximum d'hydratation. *A priori*, rien ne permet alors de conclure à l'existence de tel sel hydraté plutôt que de tel autre. La répartition de l'eau de cristallisation a été faite selon le principe suivant : nous avons examiné l'équilibre à la température ambiante entre le phosphate monocalcique hydraté d'une part, le sulfate de calcium anhydre ou semi-hydraté d'autre part, et constaté que le premier de ces sels n'est pas déshydraté en présence de l'un ou de l'autre des deux derniers. En supposant (hypothèse purement gratuite) que tout se passe au sein de la solution phosphorique comme dans une atmosphère limitée, nous avons réparti l'eau de cristallisation, quand elle est insuffisante pour fournir la forme la plus hydratée de chaque sel, en l'attribuant d'abord au phosphate, puis au sulfate de calcium. Dans la plupart des cas, il résulte de ce calcul qu'une seule forme de sulfate de calcium accompagne le phosphate ; dans trois cas seulement, avec l'acide à 599 g., deux formes de sulfate sont présentes simultanément : c'est peut-être la manifestation d'un faux équilibre dont un autre exemple sera donné plus loin.

(1) L'emploi de ce solvant sera justifié dans un mémoire ultérieur.

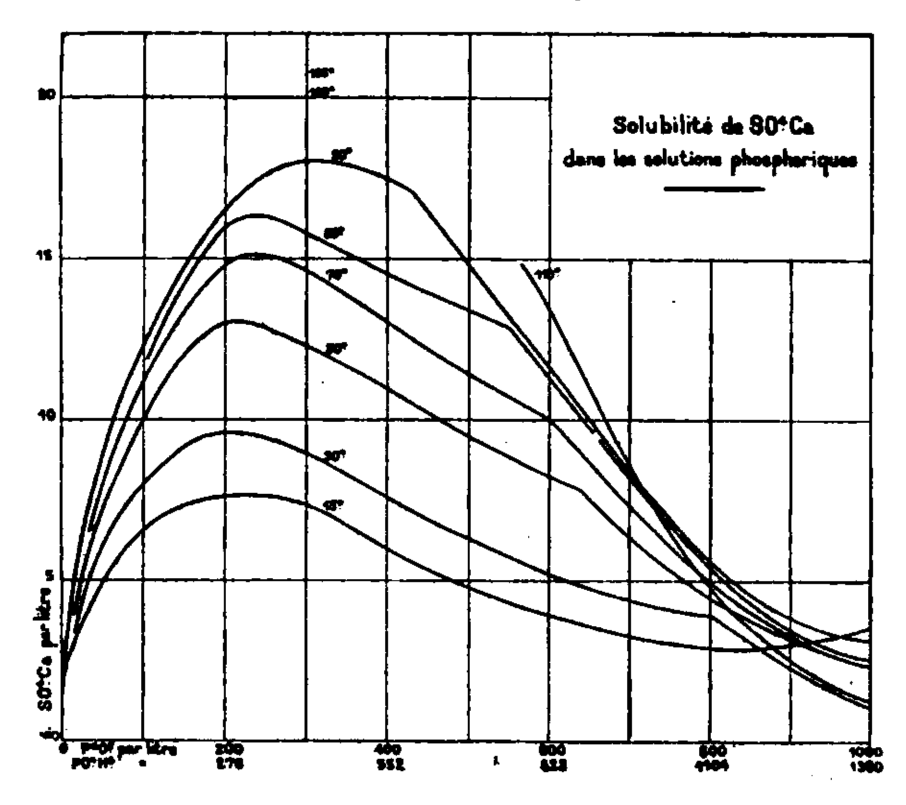
Le tableau indique la solubilité du sulfate de calcium, calculée en sel anhydre, et la nature des sels en équilibre avec les solutions.

Concentration	T	SO^4Ca dissous par litre	Phase solide
P^2O^5 = 99,5 g. par litre (137,4 g. PO^4H^3)	15°	6,60 g.	Gypse
	30	8,0	—
	50	9,32	—
	70	11,30	—
	80	11,24	—
	90	12,34	—
P^2O^5 = 200,3 g. par litre (276,3 g. PO^4H^3)	15	7,56	Gypse
	30	9,60	—
	50	13,04	—
	70	14,84	—
	80	15,98	—
	90	16,55	—
P^2O^5 = 301,2 g. par litre (415,5 g. PO^4H^3)	15	7,40	Gypse
	30	8,95	—
	50	12,19	—
	70	14,62	—
	80	15,76	—
	90	18,02	—
	100	20,15	$(PO^4)^2H^4Ca, H^2O + SO^4Ca, 1/2 H^2O$
	105	20,70	—
P^2O^5 = 400,7 g. par litre (553 g. PO^4H^3)	15	5,98	Gypse
	30	7,58	—
	50	10,98	—
	70	12,99	—
	80	14,54	—
	90	17,49	$SO^4Ca, 1/2 H^2O$
P^2O^5 = 599,6 g. par litre (827. g. PO^4H^3)	15	3,98	Gypse
	30	5,18	—
	50	8,25	—
	70	10,02	—
	80	11,47	$(PO^4)^2H^4Ca, H^2O$ + gypse + $SO^4Ca, 1/2 H^2O$
	90	11,65	—
	110	13,45	$(PO^4)^2H^4Ca, H^2O + SO^4Ca, 1/2 H^2O + SO^4Ca$
P^2O^5 = 801,3 g. par litre (1107 g. PO^4H^3)	15	3,08	Gypse
	30	3,92	—
	50	4,43	$(PO^4)^2H^4Ca, H^2O + SO^4Ca, 1/2 H^2O$
	70	4,98	—
	80	5,41	—
	90	5,58	—
	110	4,79	$(PO^4)^2H^4Ca + SO^4Ca$
P^2O^5 = 1000,2 g. par lit. (1380 g. PO^4H^3)	15	3,57	Gypse
	30	1,12	$(PO^4)^2H^4Ca, H^2O + SO^4Ca, 1/2 H^2O$
	50	2,37	—
	70	2,31	—
	80	2,58	—
	90	3,18	$(PO^4)^2H^4Ca + SO^4Ca$
	110	1,26	—

Les courbes qui traduisent ces résultats présentent pour la plupart un point de rebroussement qui est le raccordement de deux branches d'allure différente, dont chacune représente une solubilité ne se rapportant pas aux mêmes substances ; on pourrait admettre que cela est dû au changement de corps dissous, quand on passe du gypse au semi-hydrate, mais on remarquera que le passage du semi-hydrate à l'anhydrite ne se manifeste par aucun accident sur les isothermes de 90 et de 110°, ce qui constitue au moins une pré-

somption contre cette interprétation. D'autre part, nous avons vérifié par des expériences directes que la présence d'acide sulfurique libre dans la solution, même à la faible dose de 1 0/0 par rapport à l'acide phosphorique, diminue considérablement la solubilité du sulfate de calcium, surtout dans les solutions concentrées. Dès lors, il est raisonnable de supposer que c'est la présence de l'acide sulfurique, conséquence de la précipitation du phosphate monocalcique, qui donne à la courbe de solubilité une allure différente : la modification de solubilité serait ainsi due au changement de solvant plutôt qu'à celui du corps dissous.

Pour les hautes concentrations phosphoriques, les courbes montrent un certain enchevêtrement provenant en partie du croisement des branches se rapportant à des solubilités différentes, mais peut-être aussi à la difficulté d'atteindre l'équilibre véritable dans ce



milieu très concentré et visqueux. La seule courbe constituée par une branche unique est l'isotherme de 15°, température à laquelle même la solution à 1000 g. ne déshydrate pas le gypse ; cependant, on n'est pas assuré que l'équilibre est atteint : en effet, dans une autre série d'essais à 15°, au lieu d'introduire dans la solution du gypse, on y introduisait du sulfate semi-hydraté. On constate alors que ce sel ne se transforme en gypse que dans les solutions à moins de 600 g. P^2O^5 par litre, mais subsiste tel quel dans les solutions plus concentrées ; il en résulte que pour les concentrations comprises entre 600 et 1000 g., chaque forme du sulfate de calcium demeure inaltérée à 15° : il faut que dans l'un des deux cas, on se trouve en présence d'un équilibre inachevé. Quant à l'anhydrite, elle se transforme à 15° en sel semi-hydraté même au sein des solutions les plus concentrées que nous ayions étudiées.

N° 91. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. IV. L'action de l'eau sur le phosphate monocalcique; par A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(26.4.1933.)

Le phosphate monocalcique se dissout dans l'eau en se décomposant partiellement en acide phosphorique et phosphate dicalcique; l'étude a d'abord pour but de préciser les conditions de cette décomposition, dont certains points demeuraient mal connus ; ensuite, d'examiner les modalités de la réaction inverse, c'est-à-dire la dissolution du phosphate dicalcique dans l'acide phosphorique.

L'étude de la décomposition du phosphate monocalcique par l'eau, connue depuis les travaux d'Erlenmeyer et de Joly (1), est intéressante non seulement au point de vue théorique par son processus différent de celui des hydrolyses classiques des sels de bismuth et d'antimoine, mais aussi à propos des répercussions attribuées à cette réaction sur les résultats que fournit l'analyse des superphosphates. Nous en avons repris l'étude afin de préciser quelques points paraissant obscurs ou contradictoires. La réaction équilibrée est la suivante :

$$(PO^4)^2CaH^4 \rightleftarrows PO^4H^3 + PO^4CaH,$$

le phosphate dicalcique qui se précipite étant soit anhydre, soit cristallisé avec 2 molécules d'eau, suivant que la réaction s'effectue au-dessus et au-dessous de 80°.

Comme matière première, on utilisait le phosphate monocalcique du commerce, qu'on débarrasse de l'acide qui le souille par des lavages répétés à l'alcool absolu. On le sèche ensuite dans un courant d'air soigneusement privé d'humidité, à la température ambiante. Malgré ces précautions, on n'obtient pas le sel rigoureusement pur correspondant à $(PO^4)^2CaH^4, H^2O$; il est un peu basique, renfermant par exemple 1 à 2 0/0 de phosphate dicalcique. Si on l'utilise dans cet état, il faudra avoir soin de corriger cette basicité en additionnant d'une dose équivalente d'acide phosphorique l'eau destinée à le dissoudre.

Etude de la réaction de décomposition.

Nous avons déterminé le degré de décomposition en fonction de la quantité de sel dissous ; on introduisait le poids de sel fixé, finement pulvérisé, dans un poids d'eau égal à 100 g. diminués de l'eau de cristallisation apportée par le phosphate monocalcique. Cette eau avait été récemment portée à l'ébullition pour chasser le CO^2, qui rend notablement soluble le phosphate dicalcique. La dissolution était effectuée en agitant constamment, puis le tout, maintenu à 20° (± 1°) était agité mécaniquement pendant 2 heures.

(1) JOLY, *C. R.*, 1883, t. 97, p. 1480.

Nous nous sommes assurés, par des opérations prolongées plus longtemps (l'une d'elles, dans la région saturée, pendant 6 jours), que cette durée est suffisante pour atteindre l'équilibre.

Le dosage de l'acide mis en liberté se faisait sur une partie aliquote de la solution filtrée, en présence de méthylorange comme indicateur. Une étude préalable de ce dosage, effectuée sur des solutions d'acide phosphorique de concentration connue par analyse pondérale, avait montré que la neutralité correspondant à la saturation de la première acidité est atteinte pour une couleur intermédiaire entre l'orangé et le jaune, et non pour le jaune paille, qui indique que ce degré est déjà franchi. La teinte neutre véritable, qu'il est bon de prendre comme point de comparaison, se perçoit en ajoutant une goutte de méthylorange à 100 cm³ de solution à 1 0/0 de phosphate monocalcique, dont on s'est assuré de la pureté par dosage pondéral des ions PO^4 et Ca ou par la méthode volumétrique précédemment décrite.

Diverses études sur les variations de p_H au cours de la neutralisation des solutions d'acide phosphorique, confirment ces observations sur les teintes que prend l'indicateur.

De l'acide mis en liberté, il est facile de déduire le poids de sel décomposé et de calculer le taux de décomposition. On pourrait encore doser dans la prise d'essai l'ion Ca et la totalité de l'ion PO^4, et calculer d'après leur rapport le degré de décomposition du phosphate monocalcique ; nous l'avons lait quelquefois, et obtenu confirmation du titrage de l'acide libre.

Les résultats que nous avons trouvés sont rassemblés dans le tableau suivant ; ils sont rapportés au poids de sel compté anhydre :

Poids de $(PO^4)^2CaH^4$ dans 100 g. d'eau en g.	Rapport $\frac{\text{phosph. monoc. décomposé}}{\text{phosph. monoc. total}}$
1	0
1,5	0,010
2	0,038
2,5	0,067
5	0,136
15	0,265
25	0,323
40	0,365
50	0,388
60	0,404
70 (excès de sel non dissous)	0,410-0,405-0,407

Ces chiffres permettent de tracer une courbe que montre en trait plein la figure 1. Elle diffère un peu de celle que l'on établirait à partir des déterminations de Joly à 15° (courbe 3), tout en suivant la même allure générale ; en particulier, son maximum n'atteint que 0,407 au lieu de 0,44 trouvé par cet auteur. On sait qu'il admettait, que la limite réelle théorique est 0,50, et que la décomposition porte à 15° sur la moitié du phosphate monocalcique dissous. Il est probable au contraire que la limite ne correspond pas à une fraction simple de molécule, ce qui est normal puisqu'elle varie avec la température. De plus, elle ne paraît pas atteinte asymptotiquement, mais marquée par la rencontre de la courbe avec le maximum de solubilité du sel, vers 63 0/0.

Il est à remarquer que les déterminations de Joly ne descendaient pas au-dessous de la concentration 4 0/0. Voulant pousser les nôtres plus bas, nous avons fait une observation inattendue : la

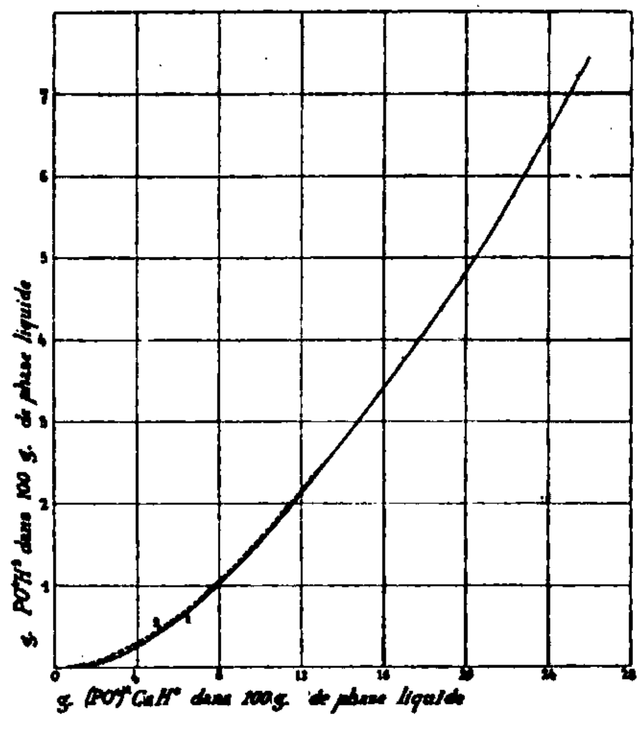


Fig. 1.

courbe ne part pas de l'origine, mais d'un point de l'axe des abscisses correspondant à la concentration 1,3 0/0, c'est-à-dire que le phosphate monocalcique en solution plus étendue ne subit pas de décomposition. Joly avait bien remarqué qu'aux grandes dilutions la solution demeure neutre et ne précipite pas de phosphate dicalcique ; mais il l'attribuait à ce que l'équilibre n'est pas atteint, et il affirme qu'en frottant les parois du récipient avec une baguette de verre, on provoque la précipitation. Nous avons au contraire constaté par plusieurs expériences effectuées avec le maximum de précautions, que ces solutions faibles sont parfaitement stables. D'ailleurs, la courbe de Joly, extrapolée vers les basses concentrations, ne saurait passer par l'origine.

On observera que la décomposition du phosphate monocalcique par l'eau est d'autant plus avancée que sa concentration est plus grande. C'est un fait en opposition avec les phénomènes du même genre que présentent les sels de bismuth, d'antimoine, de mercure, etc., pour lesquels la décomposition étant limitée par l'acide qu'elle met en liberté, est d'autant plus avancée que la concentration est plus faible (2).

Pour l'application à l'étude du superphosphate, il est plus commode de représenter d'une autre façon la limite de décomposition

(2) Ditte, *C. R.*, 1874, t. 79, p. 956. — Le Chatelier, *C. R.*, 1884, t. 98, p. 675 et 1885, t. 100, p. 737.

du phosphate monocalcique, en ne tenant compte que de la phase liquide. Pour cela, on porte en abscisses la concentration c_1 du sel subsistant non décomposé, en ordonnées la concentration c_2 de l'acide phosphorique libre ; le tout dans 100 g. de phase liquide. Il est facile de calculer ces quantités à partir des chiffres donnés dans les tableaux ; nous avons ainsi tracé les courbes de la figure 2, se rapportant à la décomposition du phosphate monocalcique et à la réaction inverse.

Etude de la réaction inverse.

Si l'on envisage la réaction inverse de la décomposition du phosphate monocalcique, c'est-à-dire la dissolution du phosphate dicalcique dans l'acide phosphorique, on peut penser *a priori* que ces deux phénomènes ont une limite commune. Une étude de cette réaction a déjà été faite (3) et les chiffres que l'on peut en déduire permettent de tracer la courbe 5 (fig. 2), qui montrerait entre les deux réactions inverses une zone de faux équilibre très étendue.

Nous n'avons pu reprendre cette étude dans les conditions exactes, assez mal définies de Causse ; il donne en particulier pour formule à son phosphate dicalcique PO^4CaH, H^2O, hydrate qui n'est signalé nulle part, et qui nous paraît correspondre seulement à une déshydratation partielle du dihydrate bien connu. Nous avons donc procédé à deux séries d'essais, l'une avec ce dihydrate, l'autre avec le sel anhydre.

1° Le phosphate dicalcique dihydraté a été préparé par la méthode de Joly : précipitation d'une solution de phosphate dicalcique acidulé par l'acide chlorhydrique, avec du chlorure de calcium en défaut. Le rendement est assez faible, mais le produit très pur ; on le lave à l'eau froide jusqu'à élimination du chlore, et on le sèche à la température ordinaire.

Pour effectuer la réaction, le phosphate finement pulvérisé est introduit dans 100 g. d'eau préalablement additionnés de la dose d'acide phosphorique fixée, les 100 g. étant diminués de la quantité apportée par l'eau de cristallisation du sel. On agite 2 heures à 20°, et l'on dose, après filtration, l'acide demeuré libre comme il est indiqué plus haut. Les chiffres trouvés sont rapportés au phosphate monocalcique que donnerait la réaction complète. On a ainsi trouvé :

Poids de $(PO^4)^2CaH^4$ possible dans 100 g. d'eau	Fraction non combinée
0,5 g.	0
1	0,014-0,019
2	0,060-0,067-0,080
5	0,146
15	0,273
24,87	0,320
40	0,367
50	0,388
70	0,423-0,424
80	0,438

(3) Causse, *Bull. Soc. chim.*, 1892 (3), t. 7, p. 165.

La courbe 2, tracée au moyen de ces valeurs, se confond en partie avec celle représentant la décomposition ; elle s'en écarte légèrement à ses deux extrémités : vers les faibles concentrations, elle se tient un peu au-dessus ; son point de départ est compris entre 0,5 et 1 0/0. L'écart entre les deux courbes étant supérieur à celui qui correspondrait aux erreurs possibles d'analyse, il faut admettre qu'il y a une zone de faux équilibres, due peut-être à ce que, aux faibles concentrations, l'acide libre se trouve, vers la fin de la réaction, trop dilué pour que l'attaque du phosphate dicalcique se poursuive jusqu'au véritable équilibre.

Dans la région saturée, la courbe de combinaison paraît se prolonger obliquement, mais ce n'est qu'un équilibre instable, dû à ce que le phosphate monocalcique formé demeure en sursaturation : si l'on ajoute une trace de ce sel cristallisé, cet état cesse, et le rapport 0,438 correspondant à la concentration 80 0/0 descend à 0,416, chiffre très voisin du maximum de la décomposition.

2° Le phosphate dicalcique anhydre a été préparé à partir d'une solution de phosphate monocalcique portée à 80-100° ; on sait qu'elle se décompose en donnant dans ces conditions du phosphate dicalcique anhydre. C'est sur ce corps convenablement séché que l'on a fait agir l'acide phosphorique, ce qui a donné, après 2 heures d'agitation :

Poids de $(PO^4)^2CaH^4$ possible dans 100 g. d'eau	Fraction non combinée
0,33 g.	0,048
1	0,120
5	0,245
25	0,412
70	0,515

La courbe 4 qui traduit ces résultats, est assez éloignée de la courbe de décomposition, sans l'être autant que celle de Causse. Il est à remarquer qu'elle a pour point de départ l'origine des coordonnées. Mais elle n'a pas une position fixe, car si l'on prolonge le contact, elle tend à se rapprocher de la courbe 1. C'est ainsi qu'en agitant pendant 4 jours avec l'acide phosphorique du phosphate dicalcique anhydre en quantités correspondant aux concentrations 15 et 45 0/0 en phosphate monocalcique, on a obtenu les points A et B (fraction non combinée égale à 0,331 et 0,447), indiquant une dissolution plus avancée.

Ceci montre qu'il n'y a pas de différence essentielle dans la façon de se comporter des deux états du phosphate dicalcique, mais seulement que l'anhydre ne réagit que lentement. Les courbes 4 et 5 ne représenteraient donc pas le véritable équilibre.

On peut se demander quel serait l'excès d'acide phosphorique libre suffisant pour empêcher la décomposition du phosphate monocalcique. Théoriquement, il suffirait d'une quantité correspondant à la dissolution du phosphate dicalcique qui peut se former ; la courbe 2 (*fig. 2*) l'indique immédiatement. Cette question présentant un certain intérêt à propos de la constitution des superphosphates, nous avons fait quelques expériences destinées

à voir si les faits sont en accord avec les prévisions. Leur principe consiste à dissoudre dans l'eau du phosphate monocalcique, qui se décompose en précipitant du phosphate dicalcique : on ajoute

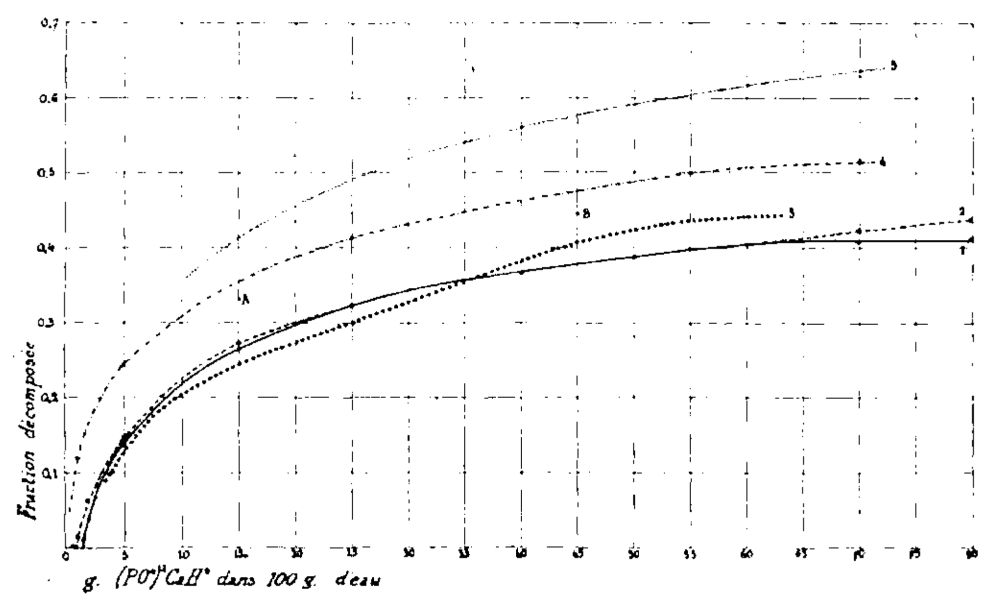


Fig. 2.

alors des quantités connues d'acide phosphorique en solution, jusqu'à ce que le précipité soit redissous. Lorsque l'on opère avec des solutions saturées, c'est-à-dire en présence d'un excès de sel, on ne peut plus constater directement la disparition du phosphate dicalcique. On dose alors l'acide libre et le phosphate monocalcique dans la phase liquide, et on examine combien on retrouve de l'acide introduit en excès ; celui qui a disparu a servi à dissoudre une quantité équimoléculaire de phosphate dicalcique, ce qui permet de savoir pour quelle dose d'acide libre celui-ci est complètement dissous.

Les essais ont porté sur le phosphate dicalcique hydraté et anhydre, chacun étant examiné à une faible concentration et à une concentration élevée.

1° On a dissous du phosphate monocalcique dans l'eau à 20°, d'abord à raison de 2 0/0. Il se décompose jusqu'à la limite déjà connue (3,8 0/0), et on ajoute cm³ par cm³ une solution d'acide phosphorique. Pour obtenir la redissolution du phosphate dicalcique en 2 ou 3 minutes, il faut ajouter 1,7 fois la quantité théorique ; cette proportion s'abaisse à 1,4 fois si l'on attend 15 minutes, et à 1 fois si l'on prolonge le contact 1 h. 30.

La concentration du phosphate monocalcique a été ensuite portée à 75 0/0 ; nous avons établi qu'il s'en dissout 63 g. dont 40,7 0/0 subissent la décomposition, libérant 10,74 g. d'acide. En ajoutant la moitié de cette quantité d'acide, la dissolution du phosphate dicalcique n'est que partielle, la décomposition rétrograde à 24 0/0 ; en ajoutant une dose égale d'acide, le phosphate dicalcique est entièrement redissous.

2° On a ensuite opéré sur des solutions de phosphate monocalcique portées à 100° en vase clos pendant 2 heures ; on sait que la décomposition, bien plus avancée qu'à froid, donne naissance à du phosphate dicalcique anhydre. On laisse revenir à la température ambiante, ce qui provoque une recombinaison partielle. On ajoute alors la solution d'acide phosphorique, de concentration calculée de telle sorte que la dilution qu'elle provoque soit compensée par l'augmentation du phosphate monocalcique formé, si bien que la concentration de ce dernier demeure constante.

Avec 2 0/0 de phosphate monocalcique, il a fallu 0,490 g. PO^4H^3 pour redissoudre en quelques minutes le précipité formé dans 100 cm³ de solution ; si l'on attend 4 h. 30. il suffit de 0,307 g. PO^4H^3. Ce dernier chiffre correspond à un excès d'acide libre de près de 10 fois la quantité théorique.

Pour les concentrations supérieures, la durée d'action de l'acide a moins d'importance, car, étant plus concentré, son action est plus rapide. Avec 12,4 0/0 de phosphate monocalcique, il faut un excès d'acide de 3,8 fois, et avee 34 0/0 de sel, de 2,2 fois la quantité théorique. Cet excès est du même ordre de grandeur avec les solutions saturées.

N° 92. — Produits d'addition des *p*-phénoxyphényldialcoylphosphines avec le sulfure de carbone ; par W. C. DAVIES et C. J. O. R. MORRIS.

(1.5.1933.)

Ou discute la constitution des produits d'addition des phosphines tertiaires avec le sulfure de carbone, et ou critique la formule d'Hantzsch et d'Hibbert. R^3P-CS-S.

Les *p*-phénoxyphényldialcoylphosphines sont plus actives vis-à-vis du sulfure de carbone que beaucoup d'autres aryldialcoylphosphines ; on obtient des produits rouges cristallisés aveo la *p*-phénoxyphényldiméthylphosphine, la *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine et la *p*-phénoxyphényldi-*n*-propylphosphine.

Hofmann (1) en 1860 obtint des cristaux rouges de composition $(CH^3)^3P.CS^2$ et $(C^2H^5)^3P.CS^2$ par addition de sulfure de carbone à des solutions alcooliques ou éthérées de triméthylphosphine et de triéthylphosphine. On a récemment préparé des produits cristallisés de tri-*n*-propylphosphine, de tri-*n*-butylphosphine, de tri-*n*-amylphosphine et de triisoamylphosphine (2, 3) avec le sulfure de carbone; mais l'affinité pour le sulfure de carbone semble décroître dans les phosphines tertiaires qui contiennent les radi-

(1) HOFMANN, *Ann. Chim., Phys.*, 1861, (3), t. 62, p. 413.
(2) DAVIES, PEARSE et JONES, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1262.
(3) DAVIES et JONES, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 33.

caux alcoyles supérieurs. Les triarylphosphines ne réagissent pas avec le sulfure de carbone. Les aryldiméthylphosphines dans lesquelles le groupement aryle est phényle, *p*-tolyle, *m*-xylyle (4), *p*-xylyle (5) et *p*-diméthylaminophényle (6) se combinent aisément avec le sulfure de carbone, moins aisément, peut-être, à mesure que le poids du groupement aryle s'accroît. Les aryldiéthylphosphines produisent des colorations rouges avec le sulfure de carbone, mais la phényldiéthylphosphine (4) et la *p*-diméthylaminophényldiéthylphosphine (6) seules produisent des composés cristallisés instables. Les aryldialcoylphosphines qui contiennent les groupements alcoyles supérieurs donnent des couleurs rouges avec le sulfure de carbone, mais ou n'en a pas encore obtenu des cristaux (3, 7, 8).

Il était donc significatif de trouver que la *p*-phénoxyphényldiméthylphosphine, la *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine et la *p*-phénoxyphényldi-*n* propylphosphine donnent avec le sulfure de carbone des produits rouges cristallisés, assez stables pour être isolés. L'isolement des cristaux rouges dépend de la réactivité de la phosphine pour le sulfure de carbone ou de la stabilité du produit d'addition; la substitution d'un groupement phénoxyle dans le noyau benzénique augmente considérablement l'affinité de l'aryldialcoylphosphine pour le sulfure de carbone ou la stabilité du produit d'addition qui se forme.

Constitution des produits d'addition.

Hofmann (1) a suggéré que le composé de triéthylphosphine avec le sulfure de carbone avait la formule :

$$(C^2H^5)^2P.CS.S.C^2H^5$$

On ne peut pas considérer que cette formule soit d'accord avec les propriétés du composé. Hantzsch et Hibbert (9) ont montré que son poids moléculaire dans le nitrobenzène est normal, et la théorie d'Armstrong (10) est ainsi insoutenable. La formule de Jacobson (11) :

$$(C^2H^5)^3P \overset{\quad\quad}{—} C{=}S \quad (\text{P et C liés par } S)$$

était acceptable pour Hantzsch et Hibbert parce qu'elle pouvait expliquer la couleur, la formation d'un chlorhydrate incolore

(4) CZIMATIS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1882, t. 15, p. 2014.
(5) JACKSON et JONES, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 575.
(6) MICHAELIS et SCHENK, *Lieb. Ann. Chem.*, 1890, t. 260, p. 212.
(7) JACKSON, DAVIES et JONES, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2109.
(8) JACKSON, DAVIES et JONES, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2298.
(9) HANTZSCH et HIBBERT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 1508. — Voir aussi STAUDINGER et MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, t. 2, p. 612.
(10) ARMSTRONG, *Chem. Soc. Mem. Lect.*, III.
(11) MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 1 Aufl., Bd. I, p. 263.

$R^3P.CS^2.ClH$, celle d'un iodométhylate rouge, $R^3P.CS^2.CH^3I$, et la décomposition en un sulfure de phosphine tertiaire quand le composé est chauffé avec des acides gras anhydres.

A présent, l'existence d'un noyau à trois termes est peu probable, bien qu'un atome de soufre introduise probablement moins de tension dans un cycle qu'un atome de carbone. La formule cyclique, pourtant, implique une couche externe de dix électrons partagés complètement autour de l'atome de phosphore (phosphore pentacovalent) et une formule stérique de Bischoff, et ainsi n'est peut-être pas compatible avec la théorie électronique de valence ou avec la stéréochimie. A ce sujet M. Dupont dans sa conférence sur la covalence (12) a fait les remarques suivantes : « L'octet représentant la couche externe électronique de l'atome de C saturé est, somme toute, réparti en 4 paires d'électrons disposés aux sommets du tétraèdre de Le Bel et Van't Hoff. Pour tous les éléments normaux, l'état de saturation doit correspondre à un même octet d'électrons périphériques... l'équilibre de cette couche d'électrons est le même, ou du moins voisin, pour les divers atomes. On est ainsi conduit à généraliser la conception du tétraèdre de valence. » On a la preuve que la configuration spatiale de l'azote dans les sels d'ammonium quaternaires et dans les oxydes d'amines trisubstituées est tétraédrique. D'autre part, on a dédoublé les oxydes de pbosphines tertiaires :

$$\begin{matrix} R' \diagdown \\ R'' - P \rightarrow O \\ R''' \diagup \end{matrix}$$

en isomères optiques [Meisenheimer (13)], mais jusqu'à présent on a échoué dans les essais de dédoublement des sels dissymétriques de phosphonium :

$$\left[{}^{R'}_{R''} > P < {}^{R'''}_{R''''} \right] X$$

Il est fort probable que le phosphore et l'azote possèdent des schémas stéréochimiques analogues. Toutefois notre connaissance des composés du phosphore n'est pas encore suffisante pour décider si l'atome de phosphore, dans certaines circonstances, peut posséder un decet d'électrons périphériques entièrement ou partiellement partagés.

il est nécessaire d'étudier de plus près les produits d'addition des phosphines tertiaires avec le sulfure de carbone pour déterminer leurs formules de constitution.

Une structure de bétaïne (sel interne) :

$$R^3P^+.CS.S^-$$

n'est pas probable, puisque le composé est insoluble dans l'eau et soluble dans le benzène. Une formule de coordination :

(12) DUPONT, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. **49**, p. 453.

(13) MEISENHEIMER et LICHTENSTADT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1911, t. **44**, p. 356. — MEISENHEIMER, *Lieb. Ann. Chem.*, 1926, t. **449**, p. 213.

$$R^3P \rightarrow S{=}C{=}S$$

explique bien des réactions du composé, mais comprend une couche externe de l'atome de soufre contenant 10 électrons partiellement partagés. D'autre part, la formule :

$$R^3P \leftarrow S{=}C{=}S$$

comprend un atome de phosphore avec un decet d'électrons externes partiellement partagés. On donne une formule de coordination au complexe d'éther et de chloroforme :

$$(C^2H^5)^2O \rightarrow Cl.CHCl^2$$

où les deux molécules sont liées par une liaison semi-polaire de l'atome d'oxygène à l'atome d'halogène, lequel possède alors une covalence égale à deux (14). Quand une coordination se présente entre deux molécules pouvant posséder une existence séparée et des octets complets, les composés ainsi formés se décomposent souvent facilement, possèdent des points de fusion bas et sont colorés. Les produits d'addition rouges de phosphines tertiaires avec le sulfure de carbone sont instables et se décomposent à leurs points de fusion, tandis qu'en solution il y a évidemment un équilibre :

$$R^3P,CS^2 \rightleftarrows R^3P + CS^2$$ (voir la partie expérimentale.)

Ces faits rendent la recherche de la constitution par des mesures de parachor et de moment dipolaire difficile sinon impossible.

De plus, il faut que la formule donnée au produit d'addition explique pourquoi l'acide carbonique et l'oxysulfure de carbone ne se combinent pas avec les phosphines tertiaires et pourquoi les amines et les arsines tertiaires ne produisent pas des produits d'addition avec le sulfure de carboue.

Nous continuons l'étude comparative des réactions des trialcoyl et des aryidialcoylphosphines (avec des substituants différents dans le noyau aromatique) sur le sulfure de carbone dans l'espoir que les résultats pourront aider à éclaircir la structure des produits d'addition.

Partie expérimentale.

Préparation des p-phénoxyphényldialcoylphosphines.

On a préparé la *p*-phénoxyphényldiméthylphosphine, la *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine et la *p*-phénoxyphényldi-*n*-propylphosphine par la méthode de Davies et de Morris (15) par la réaction entre le magnésien du bromure d'alcoyle et la *p*-phénoxypbényldichlorophosphine :

$$C^6H^5{\cdot}O{-}C^6H^4{-}PCl^2 + 2RMgBr = C^6H^5{-}O{-}C^6H^4{-}PR^2 + Br^2Mg + Cl^2Mg$$

(14) Bennett et Willis, *J. Chem. Soc.*, 1929, p, 256.
(15) Davies et Morris, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2880.

Produit d'addition du sulfure de carbone
avec la p-phénoxyphényldiméthylphosphine.

$$C^6H^5.O—C_6H_4—P(CH^3)^2,CS^2$$

On ajoute, tout en agitant, 3 cm³ de sulfure de carbone à un mélange de 2 cm³ de *p*-phénoxyphényldiméthylphosphine et de 1 cm³ d'alcool éthylique à 96 0/0 (la phosphine n'est que partiellement miscible avec l'alcool éthylique à la température du laboratoire) ; une couleur rouge foncé apparaît. Le mélange se solidifie rapidement en une masse rouge et cristallisée qu'on recueille sur un filtre, lave avec une petite quantité d'alcool et sèche dans un dessiccateur à vide. On fait l'analyse quelques heures après la préparation du composé.

Analyse. — Subst., 0,1010 g. ; CO^2, 0,2180 g. ; H^2O, 0,0448 g. — **Trouvé** : C 0/0 58,81 ; H 0/0, 4,96. — Calculé pour $C^{15}H^{15}OS^2P$: C 0/0, 58,77 ; H 0/0, 4,94.

Le composé forme des feuillets rouges et brillants qui fondent en un liquide rouge à 87°,5. Il est presque insoluble dans l'alcool froid, mais plus soluble dans l'alcool chaud dans lequel il donne une solution rouge. Quand la solution refroidit, le composé se sépare en cristaux. Il semble qu'il ait une tendance à se dissocier dans l'alcool bouillant, puisque la solution devient presque incolore. Quand on traite la solution froide et incolore par du sulfure de carbone, elle donne une fois de plus des cristaux rouges. Ce comportement indique l'existence d'un équilibre en solution :

$$C^{14}H^{15}OP,CS^2 \rightleftarrows C^{14}H^{15}OP + CS^2$$

La dissociation n'est complète que dans l'alcool bouillant ; le composé existe en solution froide. Le composé solide n'est pas très robuste. Par exposition à l'air il devient vite humide ; il a une odeur désagréable et le liquide qui se forme perd sa couleur.

Produit d'addition du sulfure de carbone
avec la p-phénoxyphényldiéthylphosphine.

$$C^6H^5.O.C^6H^4.P(C^2H^5)^2,CS^2$$

Le liquide rouge foncé obtenu quand on mélange le sulfure de carbone avec la *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine dans une petite quantité d'alcool se solidifie rapidement en une masse rouge et cristallisée. On lave les cristaux avec de l'alcool, et on les fait recristalliser dans l'alcool tiède contenant du sulfure de carbone.

Analyse. — Subst., 0,1000 g. ; CO^2, 0,2232 g. ; H^2O, 0,0544 g. — **Trouvé** : C 0/0 60,87 ; H 0/0, 6,09. — Calculé pour $C^{17}H^{19}OS^2P$: C 0/0, 61,02 ; H 0/0, 5,73.

La substance forme des cristaux bruns-rouges, qui fondent à 67° en un liquide incolore. Elle n'est pas aussi stable que le composé

correspondant de la *p*-phénoxyphényldiméthylphosphine; elle devient très rapidement gommeuse à l'air. La substance est très légèrement soluble dans l'alcool froid; la solution est rouge. Quand on la chauffe lentement avec de l'alcool, on obtient une solution incolore qui redevient rouge en refroidissant. Si on ajoute ensuite une petite quantité de sulfure de carbone, des cristaux précipitent. Le composé est insoluble dans l'éther, mais le solide retient quelque temps sa couleur rouge quand il est mis en suspension dans l'éther. Il est insoluble dans l'iodure de méthyle, mais il perd lentement sa couleur dans l'iodure d'alcoyle. Quand on ajoute de l'iodure de méthyle à une suspension du composé d'addition dans l'éther, les cristaux rouges disparaissent peu à peu, et un précipité blanc se forme. Ce précipité blanc est l'iodométhylate de *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine (15).

Tables rectangulaires, F. 163°, recristallisé d'une solution alcoolique chaude concentrée.

Analyse. — Trouvé : I 0/0, 31,70. — Théorie pour $C^{17}H^{22}OIP$: I 0/0, 31,64.

Ces résultats montrent que le composé d'addition se dissocie, puisque pour former l'iodométhylate il faut produire la phosphine tertiaire.

Composé du sulfure de carbone
avec la p-phénoxyphényldi-n-propylphosphine.

$$C^6H^5.O.C^6H^4.P(C^3H^7)^2,CS^2$$

On chauffe jusqu'à 40° un mélange de *p*-phénoxyphényl-di-*n*-propylphosphine (1 cm³), de sulfure de carbone (3 cm³) et d'alcool (5 cm³), et on abandonne au refroidissement. On obtient en deux heures un bon rendement en cristaux rouges. Ceux-ci sont recueillis, lavés avec de l'alcool, mis une heure au dessiccateur à vide et analysés.

Analyse. — Subst., 0,1470 g.; CO^2, 0,3560 g.; H^2O, 0,0844 g. — Trouvé : C 0/0, 65,99; H 0/0, 6,42, — Calculé pour $C^{19}H^{23}OS^2P$: C 0/0, 62,93; H 0/0, 6,40.

Le composé forme des cristaux bruns-rouges qui fondent à 57° en un liquide rouge. Il est apparemment plus stable en solution que le composé d'addition du sulfure de carbone avec la *p*-phénoxyphényldiéthylphosphine, mais, à l'air, les cristaux deviennent humides, même en quelques minutes, à cause de la perte du sulfure de carbone. A cause de cela, il est très difficile d'effectuer les pesées avec exactitude. La grande quantité de carbone obtenue dans l'analyse s'explique par la perte en sulfure de carbone avant l'introduction dans le tube à combustion.

Action du sulfure de carbone
sur la p-chlorophényldi-n-propylphosphine.

La *p*-chlorophényldi-*n*-propylphosphine a été préparée par réaction entre la *p*-chlorophényldichlorophosphine et le magnésien du

bromure de *n*-propyle. Elle donne une coloration rouge avec le sulfure de carbone. Mais on n'a pas obtenu de cristaux rouges.

Les auteurs remercient le Dr N. V. Sidgwick d'Oxford de ses conseils utiles.

(Collège Universitaire, Cardiff, Pays de Galles).

N° 93. — Sur la décomposition de l'eau par les métalloïdes * par J. CAMPARDOU

(12.5.1933.)

I. — *Exposé.*

Bien que classique pour quelques cas particuliers, la *décomposition de l'eau* par les *métalloïdes* n'a fait l'objet, jusqu'ici, d'aucun travail d'ensemble.

J'ai été amené à entreprendre cette étude, d'une façon systématique, dans le cours d'une série de recherches sur une *méthode de réduction et d'hydrogénation, simultanées, des substances organiques*, méthode basée sur la décomposition de l'eau par les principaux métalloïdes des 2e, 3e et 4e familles.

La présente uote a pour objet d'exposer, très brièvement, les considérations théoriques et pratiques auxquelles j'ai été conduit. Elle est destinée à servir de base aux recherches expérimentales, actuellement en cours.

Il résulte des faits classiques, comme des expériences déjà réalisées, que, d'une façon générale, les métalloïdes sont susceptibles de décomposer l'eau en présence des *alcalis*. Cela résulte, évidemment, de leur caractère *électro-négatif*. La réaction est parallèle, mais de sens contraire, à celle de la réduction de l'eau par certains *métaux*, en présence des *acides*.

L'exception du *fluor*, qui décompose l'eau directement à froid, avec production d'*oxygène*, est comparable à l'exception des *métaux alcalins*, *K*, *Na*, qui réduisent l'eau, dans les mêmes conditions, avec production d'*hydrogène*. Dans chaque cas, il s'agit des têtes de famille, à faible poids moléculaire et à caractère électro-négatif ou électro-positif très accentué.

Au point de vue *thermo-chimique*, on peut dire que la combinaison oxhydrylée des métalloïdes produit, en se combinant aux bases fortes, un dégagement de chaleur supplémentaire, qui favorise le *déplacement de l'équilibre* dans le sens de la décomposition de l'eau.

Mais, dans la plupart des cas, la réaction reste incomplète et il se forme seulement la combinaison la moins oxygénée du métalloïde.

* Ce travail a été adressé à la Société Chimique de France, le 13 février 1931, sous forme d'un pli cacheté inscrit sous le N° 546, et ouvert à la demande de l'auteur le 12 mai 1933.

Pour qu'elle se complète, il faut provoquer, ou favoriser, une oxydation plus profonde. On obtient ce résultat, soit en faisant intervenir des catalyseurs, soit aussi en opérant la réaction en présence d'une substance organique, susceptible de fournir l'oxygène et d'absorber, en même temps, l'hydrogène. Le dégagement de chaleur est alors suffisant pour aboutir aux composés du métalloïde les plus exothermiques, c'est-à-dire les plus oxygénés.

La *substance organique*, avec ou sans l'intervention d'un catalyseur, devient alors l'*accepteur d'hydrogène* et le métalloïde l'*accepteur d'oxygène*.

L'eau constitue la source principale d'hydrogène et d'oxygène; mais l'appoint d'oxygène complémentaire est fourni par la substence organique elle-même.

Dans certains cas, le *catalyseur d'hydrogénation* peut être indépendant du système. Mais, la plupart du temps le métalloïde joue, lui-même, le rôle de catalyseur d'hydrogénation, grâce à sa combinaison ou à ses combinaisons hydrogénées.

Inversement, l'intervention d'un *catalyseur d'oxydation* peut être utile ou indispensable. Ce rôle peut être, d'ailleurs, rempli aussi par un métalloïde, l'iode, par exemple.

Enfin, il est possible d'utiliser les combinaisons des métalloïdes avec les métaux : sulfures et phosphures, notamment, à la place des métalloïdes eux-mêmes. Il en est de même, dans certains cas, pour les alliages métalliques.

La *partie expérimentale* de ce travail sera donnée ultérieurement. Elle comprendra l'application de ces principes à la transformation des *substances organiques* en *hydrocarbures saturés*, en phase liquide et sous pression, sans préparation préalable d'hydrogène, par l'action des métalloïdes, ou de leur composés, sur l'eau, en *présence des alcalis*.

II. — *1re Famille.*

(F, Cl, Br, I.)

C'est dans cette famille, que le caractère métalloïdique est, comme on sait, le plus saillant.

Les combinaisons hydrogénées se forment avec un dégagement de chaleur beaucoup plus considérable que les combinaisons oxhydrylées. Les premières sont des acides forts ; les secondes se comportent, au contraire, comme des acides faibles et se décomposent aisément, en libérant l'oxygène.

Cependant, en phase gazeuse, le dernier terme, I^2, se rapproche déjà des métalloïdes à caractère plus atténué, comme aussi des métaux, puisque son composé hydrogéné possède une tension de dissociation marquée, dès 200°, et peut alors servir d'agent d'hydrogénation. Cette propriété semble, évidemment, résulter de l'accroissement du poids atomique.

En ce qui concerne la décomposition de l'eau, en *phase liquide*, seul le *fluor* réagit énergiquement, dès la température ordinaire,

en donnant FH et O^2. Ce dernier est même partiellement transformé en O^3.

Pour les autres, Cl, Br, I, l'action sur l'eau en phase liquide, n'est importante qu'en présence des alcalis. La réaction, toujours incomplète, est donnée comme exemple classique des équilibres stables. Cependant, on peut dire aussi qu'elle donne tout ce qu'elle doit donner normalement, c'est-à-dire, d'une part, la combinaison hydrogénée, et, d'autre part, la combinaison oxhydrylée. Celle-ci tend forcément vers la combinaison hydrogénée correspondante, beaucoup plus exothermique. Il en résulte que le mélange obtenu se comporte comme oxydant vis-à-vis de toutes les substances susceptibles d'absorber l'oxygène.

III. — 2e *Famille.*

(O, S, Se, Te).

Dans cette famille, les combinaisons hydrogénées SH^2, Se H^2, Te H^2, ont un caractère beaucoup moins acide, que les composés correspondants de la 1re famille. Ils sont du reste, facilement décomposables par la chaleur, parce que peu exothermiques.

Seul SH^2 a pu être utilisé, en *phase gazeuse*, comme agent d'hydrogénation, mais seulement en présence de métaux, Cu, Ag, par exemple, susceptibles de se combiner à S^2, en fournissant un appoint de calories supplémentaires (Berthelot).

En *phase liquide*, cette famille se sépare nettement de la précédente, par la chaleur de formation plus élevée des combinaisons oxhydrylées.

En présence des alcalis, S^2 se comporte sans doute, au début, comme Cl^2. On obtient, en effet, un mélange de sulfure et d'hyposulfite; mais ce dernier résulte, indubitablement, de l'action du soufre en excès sur le sulfite qui s'est formé tout d'abord. La présence d'une substance organique oxygénée, avec ou sans catalyseur d'oxydation, est nécessaire pour compléter, ensuite, la décomposition de l'eau et arriver au terme le plus oxygéné : SO^4H^2. Comme on le verra plus loin, l'hydrosulfite peut être considéré comme la première étape de cette série de réactions.

Cross et Higgins (*Chem. News*, t. **39**, p. 131 ; 1879), qui ont étudié la décomposition de l'eau par le soufre et le phosphore, indiquent, aussi, que *le sélénium et le tellure ont une action appréciable sur l'eau à 160°*. Mais ils n'ont pas donné les résultats de la réaction. Cette étude reste donc à compléter.

Les propriétés générales de ces derniers métalloïdes et la similitude de leurs composés hydrogénés et oxhydrylés avec les mêmes composés du soufre, permettent de prévoir, dans une certaine mesure, les résultats des réactions envisagées.

IV. — 3e *Famille.*

(N, P, As, Sb)

Dans cette famille apparaît, pour la première fois, le caractère basique des combinaisons hydrogénées.

J'ai indiqué dans un travail inédit, pli cacheté, n° 580, les observations relatives au cas particulier de l'*azote*. La combinaison hydrogénée a un caractère basique très accentué, en présence d'eau, de telle sorte que NH^3 peut se combiner aux combinaisons oxhydrylées correspondantes C'est ainsi que NO^3NH^4 et NO^2NH^4 résultent de la *réduction de l'eau par* N^3 (Réaction de Berthelot).

Le caractère basique se poursuit avec PH^3, mais à un degré moindre. La chaleur de formation du sel de phosphonium n'est pas assez importante pour contrebalancer l'action réductrice qu'exerce PH^3 sur les composés oxhydrylés, notamment sur PO^4H^3. L'équilibre s'arrête à $PO^2H^3 + PH^3$.

J'ai montré qu'en phase gazeuse, PH^3 pouvait, d'ailleurs, servir d'agent d'hydrogénation, comme IH.

Par contre, la chaleur de formation considérable des combinaisons *oxhydrylées* du phosphore lui permettent de décomposer l'eau facilement. Il entre dans le cas général, puisque cette décomposition, en phase liquide, se produit normalement en présence des alcalis et, cela, dès la température ordinaire. C'est la préparation de PH^3.

Depuis, j'ai noté que les *mélanges* de phosphore et d'iode réduisent l'eau plus facilement encore. La réaction a lieu, dans ce cas, même en l'*absence* des alcalis. Il en est ainsi, non seulement dans la préparation classique de IH, mais aussi dans celle de PH^4I, par les méthodes de Damoiseau et de Bayer.

La combinaison oxhydrylée obtenue dans ces réactions est, on le sait, l'acide phosphoreux PO^3H^3.

Le mécanisme de l'actiou de I^2 paraît très simple. Il doit intervenir, sans doute, comme agent d'oxydation, vis-à-vis du phosphore, par l'intermédiaire de IOH, comme il a été dit au chapitre II.

J'ai, aussi, relevé un cas particulier, fort instructif, de la décomposition de l'eau par le phosphore. Il est fourni par la préparation de l'*hydrure de cuivre* de Wurtz et son emploi pour l'hydrogénation des dérivés nitrés, par Mailbe et Murat, et, aussi, par Willstaeter, mais en présence de mousse de Pt.

On sait que la réduction des sels cuivriques par l'hypophosphite de sodium, PO^2H^2Na, donne du cuivre réduit, très poreux, dont la composition admise est : Cu^2H^2.

Pour les auteurs qui l'ont utilisée, le mécanisme de la réaction d'hydrogénation, ainsi obtenue, aurait pour origine la décomposition de l'eau par le cuivre réduit.

Cependant, puisque l'hypophosphite passe à l'état de *phosphate* et que le résultat final se traduit par l'*hydrogénation* de la substauce organique, il m'est apparu que la réaction ne pouvait pas avoir d'autre origine que la *réduction de l'eau* par l'*hypophosphite*. L'acide hypophosphoreux joue le même rôle que le phosphore lui-même et cela n'a rien de suprenant, puisque l'hypophosphite est l'un des produits intermédiaires, et le plus important, de la réduction de l'eau par le phosphore, en présence des alcalis.

Il m'a été facile de constater que la réaction se produit dans des conditions encore plus favorables, si on fait agir le *phosphore* sur de la *soude*, en présence de *cuivre réduit*. Ce dernier doit donc

jouer, incontestablement, son rôle normal de *catalyseur d'hydrogénation*.

Comme on l'a dit par ailleurs, il semble que la substance organique intervienne pour fournir l'appoint d'oxygène nécessaire à la formation du composé le plus oxygéné : PO^4H^3. Sans elle, la réduction s'arrête à l'hypophosphite.

Il est très intéressant de remarquer que ce point de vue peut être également étendu aux *combinaisons du soufre*. L'analogie est complète. En effet, le composé correspondant à l'hypophosphite de Na existe :

$$SO<^{H}_{ONa}$$

C'est l'*hydrosulfite de sodium* et sa véritable désignation devrait être : l'*hyposulfite de sodium*. Ce dernier terme correspond, improprement, comme on sait, au thiosulfate.

L'hydrosulfite de sodium permet d'obtenir aussi, on le sait, l'hydrure de cuivre de Wurtz, dans des conditions identiques. Sans doute, il est impossible de préparer l'hydrosulfite directement et il est nécessaire, pour l'obtenir, de réduire le sulfite par le zinc : néanmoins, on peut à bon droit le considérer comme une *étape intermédiaire* indispensable dans la réduction de l'eau par le soufre, en présence des alcalis.

Pour l'*arsenic*, il ne semble pas que la décomposition de l'eau par ce métalloïde soit thermochimiquement possible, même en présence des alcalis. La quantité de chaleur dégagée, pour As^2O^3, n'est que de 154,6 calories, et la formation de AsH^3 est fortement endothermique (— 36,7 cal.). Toutefois, l'état final As^2O^5, c'est-à-dire la formation d'arséniate, donnerait un excédent de calories suffisant. L'expérimentation permettra de préciser cette possibilité.

Enfin, l'*antimoine* ne peut certainement pas donner une réaction positive, dans le sens de la décomposition de l'eau, bien que les composés hydrogénés et oxygénés correspondants existent aussi.

V. — 4e *Famille*.

(C, B, Si).

La réduction de l'eau, par le *carbone*, en phase gazeuse, a fait l'objet de très nombreux travaux. Il n'est pas nécessaire de les rappeler ici.

Il est intéressant, toutefois, de constater qu'il ne se forme pas de *produits hydrogénés du carbone*, en quantités appréciables, dans cette réaction, contrairement à ce qui se produit pour les 1re, 2e et 3e familles. Ce fait est paradoxal.

Dans un travail inédit (pli cacheté n° 466), j'ai été amené à étudier la réduction de l'eau, en *phase gazeuse*, par l'*oxyde de carbone* lui-même. Celui-ci, comme on l'a montré, joue dans cette réduction le rôle d'un *métalloïde bivalent*. Il décompose la vapeur d'eau, dès 300°, en donnant CO^2 et H^2 ; mais, aux températures plus élevées, la réaction devient plus complexe. On obtient, alors, un volume d'hydro-

gène *double* de celui qui résulterait de la réduction normale. Tout se passe comme si la réduction de l'eau était produite par le *carbone seul*, tel qu'il agirait à l'*état gazeux*.

En milieu alcalin, la réduction de l'eau par l'oxyde de carbone n'est pas moins intéressante à étudier, au point de vue théorique.

Comme on le sait, Berthelot a réalisé le premier la *fixation du CO*, sur *HOK*, et cette synthèse élégante est entrée aujourd'hui dans la pratique industrielle.

Or, il est clair que cette réaction rentre dans le cadre normal de la réduction de l'eau par les métalloïdes, en présence des alcalis, dont elle n'est qu'un cas très particulier.

Toutefois, contrairement à ce qui se passe pour les métalloïdes proprement dits, la réduction se produit de telle sorte que l'*hydrogène* reste *combiné* à l'oxyde de carbone. D'après ce qui a été exposé, la molécule ainsi formée représente, à la fois, la combinaison hydrogénée et la combinaison oxhydrylée. Le fait s'explique aisément, si l'on considère que les deux valences du CO'' ont des polarités égales et de signe contraire.

Par ailleurs, on peut considérer que la molécule :

$$(1) \qquad CO\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

est absolument *comparable* aux molécules :

$$SO\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{et} \quad PO\begin{matrix}\diagup H\\ -H\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Elle jouit de propriétés réductrices analogues et elle constitue, aussi, un premier stade dans la réaction de réduction.

L'analogie se poursuit, en effet, puisque cette réaction aboutit, normalement, au terme :

$$(2) \qquad CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{ac. carbonique}$$

Dès lors, on est fondé à admettre que l'*acide formique* (1) est, à la fois, un *acide organique* et un *acide métalloïdique* moins oxygéné que l'acide carbonique. Ce serait, à ce titre, d'après la nomenclature courante : l'*acide carboneux*. Les *formiates* pourraient être aussi appelés : *carbonites*.

La décomposition de l'eau par le *silicium*, en présence de soude, a été indiquée par Berzélius, en 1823. On sait qu'elle est entrée dans la pratique courante, durant ces dernières années, pour la préparation de l'hydrogène en quantités peu importantes. On utilise, pour cette préparation, les alliages de ferro-silicium préparés au four électrique. La réaction se produit à froid, mais elle est surtout rapide à 100°. On l'effectue sous pression, avec détente ultérieure, pour éviter la saturation du gaz par la vapeur d'eau.

Au point de vue théorique, la réduction de l'eau par le silicium se produit suivant le mécanisme le plus simple, c'est-à-dire sans formation de produits hydrogénés et avec dégagement d'hydrogène.

L'hydrure de silicium qui pourrait se former n'est pas stable dans les conditions de l'expérience. Seul, le produit oxhydrylé prend naissance et se combine à l'alcali, pour donner le silicate correspondant. La réduction est donc tout à fait comparable à celle que donnent les métaux à caractère métalloïdique : Al, Cr, Zn, etc.

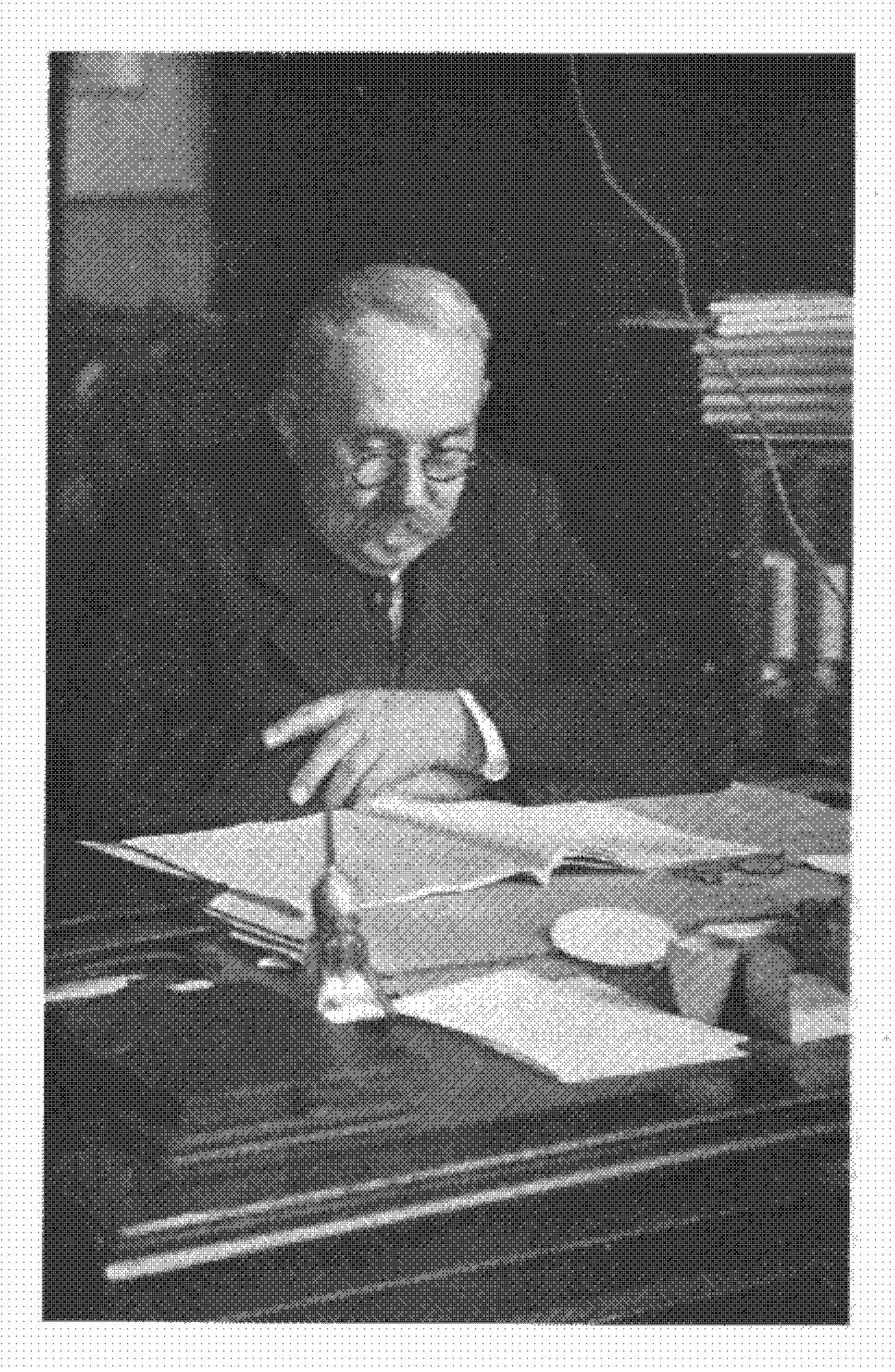
Le *bore* amorphe réduit l'eau à froid, en présence de soude, dans des conditions tout à fait analogues. Au contraire, le bore cristallisé ne donne la même réaction qu'en présence des alcalis concentrés, et à l'ébullition.

L'étude de cette réduction est, du reste, très incomplète. Les difficultés de la préparation du bore rendent, on le sait, l'expérimentation délicate.

VI. — *Conclusions.*

J'ai limité cette étude à la décomposition de l'eau par les métalloïdes, en suivant l'ancienne division classique. Il est clair qu'elle peut être étendue, comme je me propose de le faire, à l'*ensemble des éléments.*

On est ainsi conduit à considérer l'eau, à l'état d'ions ($H^+.OH^-$), comme un instrument de contrôle et de mesure, en vue de l'appréciation et de l'évaluation du *caractère électro-négatif* ou *électro-positif* de chacun d'eux.



Henri Pélabon
1866-1933.

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
Henri PÉLABON
(1866-1933)

par

M. F. FRANÇOIS

La Chimie française vient de perdre un de ses maîtres, à la fois distingué et modeste, en la personne de Henri Pélabon, professeur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de Lille.

Né en 1866 à Valenciennes, il fit d'excellentes études secondaires au lycée de sa vie natale, puis au lycée de Douai.

La Faculté des Sciences de Lille qui l'accueille en 1881 comme boursier de licence, le gardera pendant toute sa carrière. En 1889, il acquiert la licence ès sciences mathématiques et ès sciences physiques, et il est reçu en 1894, agrégé des sciences physiques. Sous la direction de Duhem dont il garda l'empreinte si forte, et dont il rappelait si volontiers plus tard l'amitié qui les liait, il s'attaqua à l'étude de la dissociation de l'acide sélénhydrique et passa sur ce sujet, en 1898, sa thèse de doctorat ès sciences physiques, devant la Faculté des Sciences de Bordeaux, où son maître Duhem était alors professeur. Que de fois évoquait-il les laboratoires sommaires qu'offraient les caves des Services de chimie de la Faculté de Lille alors situés dans les locaux modestes et provisoires de la rue des Fleurs, et où il avait effectué ses premiers travaux.

Chef des travaux de Chimie à la Faculté de Lille en 1894, il prend contact avec l'étudiant, et organise les laboratoires alors rudimentaires des élèves. Maître de conférences en 1898, il assure également la suppléance du cours de chimie minérale par suite des absences prolongées, dues à la santé altérée du professeur Wilm. Il entre alors comme professeur de Chimie générale à l'Institut Industriel du Nord de la France où il contribue à former de nombreuses générations d'ingénieurs chimistes.

Professeur adjoint en 1903, il se trouva pendant la guerre dans Lille envahie, et eut alors la lourde tâche d'assurer pendant une partie de l'occupation, à lui seul, l'enseignement de la chimie minérale, de la chimie organique et de la chimie physique. Un convoi d'otages lillois notoires conduisit le professeur Buisine, qui ensei-

gnait la chimie industrielle, dans le camp de Milejgany d'où il ne devait pas revenir : H. Pélabon n'hésita pas à joindre aux cours qu'il professait celui de son collègue déporté.

La libération du territoire lui permit de reprendre à nouveau les recherches que l'isolement de la région lilloise pendant l'occupation allemande l'avait contraint d'abandonner.

Nommé en 1919, professeur titulaire de Chimie générale, il occupa cette chaire jusqu'à la grave maladie qui l'emporta en trois semaines.

Professeur, il l'était certes, et tous ceux qui avaient suivi son enseignement se rappelaient le tour imagé et original qu'il savait donner aux exposés délicats, les comparaisons suggestives qu'il proposait pour empêcher d'oublier les théories ou les faits. Il donnait un soin tout particulier à la préparation de ses cours qu'il désirait des modèles de pédagogie.

Ses étudiants avaient toute sa sollicitude : il se faisait un plaisir de les accueillir pour leur donner l'explication qu'ils désiraient. Ceux qu'il appréciait pouvaient, au delà de leurs études, compter solidement et sur ses conseils et sur un appui vigoureux, qu'il ne ménageait pas.

Ses collaborateurs qui profitaient aussi de sa science profonde appréciaient également ses vertus de cœur et de caractère.

Ses qualités de professeur étaient doublées de celles d'un chercheur modeste et laborieux. Dans la paix de son laboratoire, il travaillait en silence à des travaux dont on peut dire au sens le plus strict du qualificatif qu'ils furent personnels, tant par leur inspiration que par leur exécution. Au défaut d'appareillages modernes ou compliqués que lui interdisaient des crédits trop limités pour la multiplicité des sujets qu'il a touchés, il suppléait par l'ingéniosité extraordinaire de son imagination, créant de toutes pièces quand le besoin s'en faisait sentir, l'instrument désiré et toujours à peu de frais.

Cet humble savant aimait son laboratoire dans toute l'acception du terme et c'était surtout là qu'il se trouvait chez lui. La veille de sa mort, il confiait à un intime que sa vie elle-même s'était confondue avec celle de son laboratoire.

Esprit distingué, il ne se confinait pas strictement dans l'étude des phénomènes de la chimie pure ou de la chimie physique, mais il s'intéressait parfois aux travaux de physique pure et certaines de ses recherches sur les contacts rectifiants avaient suscité en lui un enthousiasme et une joie qu'il communiquait à son entourage.

Les travaux que Pélabon a publiés depuis 1893 se rapportent surtout à la mécanique chimique, à la chimie physique et à la physique.

Il a étudié d'abord la dissociation de l'hydrogène sélénié et de l'hydrogène sulfuré. Les équilibres véritables ont été nettement distingués des faux équilibres. Dans ces recherches très complètes, l'influence de la température, de la pression a été particulièrement envisagée et les nombres trouvés ont permis une vérification très nette des formules déduites de la thermodynamique.

Pélabon a étudié ensuite la réduction par l'hydrogène des sul-

fures et des séléniures métalliques; il a pu de cette façon donner de nombreuses vérifications de la loi de Guldberg et Waage.

Uue étude importante est celle de la dissociation de l'oxyde mercurique. Suivant que l'on part du corps pur ou de l'oxyde associé à un excès de mercure, on est conduit à l'étude de deux systèmes différents. On peut tracer deux courbes qui traduisent la loi de variations de la pression de l'oxygène libéré en fonction de la température. Pélabon a montré que l'une de ces courbes se déduit de l'autre, si l'on connaît pour toutes les températures la tension de vapeur saturante du mercure.

Au moment où Tammann et ses élèves appliquaient l'analyse thermique aux alliages, il a suivi la même voie pour la fixation de la composition des sulfures et des séléniures doubles et il a reproduit presque tous ceux d'argent et de cuivre qui existent à l'état naturel.

Pélabon s'est occupé également des combinaisons que les métaux forment avec le soufre, le sélénium et le tellure. Des résultats intéressants ont été obtenus avec le thallium qui donne beaucoup de composés, avec l'or dont le tellurure naturel a été retrouvé. Ces études ont également conduit à la fixation de la constante cryoscopique des métaux étudiés.

Des recherches de chimie pure ont été entreprises depuis la guerre. Reprenant avec des appareils en quartz des études faites au Japon par Toda sur la combinaison directe du sublimé et de l'oxyde mercurique, Pélabon a montré l'influence perturbatrice du verre dans de telles recherches; il a, en outre, signalé un oxychlorure blanc qui n'avait pas été remarqué par Toda.

Encouragé par ces résultats, il a poursuivi la même étude avec les oxybromures et les oxyiodures. Les oxybromures sont au nombre de deux, ils ne se produisent directement qu'avec une extrême lenteur.

Il était naturel d'employer successivement les deux formes de l'oxyde mercurique et d'essayer de résoudre par cette voie le problème posé depuis longtemps de savoir si la forme jaune et la forme rouge de l'oxyde mercurique sont des corps différents ou des formes différentes d'un même composé comme le supposait Ostwald. Les expériences de Pélabon ne peuvent laisser aucun doute, il s'agit bien de deux formes allotropiques distinctes. L'étude de la formation directe des chlorosulfures a conduit à la même conclusion pour ce qui concerne les deux formes du sulfure mercurique.

Les propriétés physiques des nombreux composés préparés par Pélabon ont fait l'objet de recherches spéciales de physique pure.

Les séléniures d'antimoine ont permis la construction de piles très sensibles à la lumière.

Les séléniures d'étain se sont révélés comme des corps doués d'un pouvoir thermoélectrique très élevé.

La résistivité électrique a également été déterminée : Pélabon a suivi ses variations avec la température. Pour les séléniures, la résistivité n'est pas uniquement fonction de celle-ci, elle dépend de l'histoire du corps, des réchauffements et refroidissements qu'il

a subis avant la détermination de la résistivité. Au cours de ces études, il a été conduit à constater que l'or ne reste pas inattaqué dans le sélénium fondu et que la solution laisse déposer de magnifiques cristaux d'or tétraédrique.

L'étude de la résistivité du sélénium pur l'a conduit à l'hypothèse de l'existence de deux variétés allotropiques du sélénium : Pélabon a été heureux de constater que les deux variétés dont il s'agit ont été récemment mis en évidence par la diffraction des rayons X.

Il a essayé les composés du soufre et du sélénium comme détecteurs. Les résultats d'une expérience de Cayrel ont eu, pour effet, de changer brusquement l'orientation de ses recherches. Il a constaté d'abord que les métaux simplement recouverts de soufre ou de sélénium sont susceptibles de détecter les ondes électromagnétiques; il a étendu cette propriété aux métaux recouverts d'un métalloïde quelconque puis d'un diélectrique.

Il était naturel de supprimer le diélectrique et d'essayer la détection par l'air : Pélabon a ainsi trouvé la détection par le mauvais contact de deux métaux même dans le vide. Le détecteur formé d'une sphère d'acier qui s'approche insensiblement d'un plan conducteur quelconque permet d'entendre les émissions avec une grande pureté de sons, de plus il y a amplification par une force électromotrice auxiliaire. Poursuivant ses recherches relatives à la détection il a pu montrer que la mobilité des pièces d'un contact rectifiant joue un rôle important. Le courant rectifié se rend toujours vers la partie la plus mobile.

Mettant à profit les nombreuses observations faites dans ces dernières années, Pélabon a donné une théorie complète de la détection par les mauvais contacts, théorie applicable aussi bien aux ondes entretenues qu'aux ondes amorties. Comme conclusion il a pu donner une formule simple pour l'intensité du courant rectifié. Cette formule permet de retrouver tous les résultats connus sans exception.

Tout en continuant ses recherches sur les contacts, il s'est intéressé à de nouvelles questions de chimie-physique. Tout récemment il a repris l'étude de certains composés du phosphore et il a publié aux *Comptes Rendus* une note sur la formation directe des iodures de phosphore et sur le produit de volatilité.

D'autres études sur l'action du phosphore blanc sur les composés du cuivre étaient en cours et donnaient déjà des résultats très encourageauts.

En collaboration avec Mme Laude, il a appliqué l'analyse thermique aux solutions dans le chlorure de plomb et l'iodure mercurique d'autres chlorures et iodures. Il a réussi l'étude complèle du système I^2Hg-IHg dans le domaine de stabilité de l'iodure mercureux.

En collaboration avec Mlle Delwaulle, assistante, il a publié des résultats concernant l'action de l'oxyde mercurique sur les chlorures de manganèse, de fer, de cuivre, etc.

Ses dernières recherches concernaient la combinaison du soufre, du sélénium et du tellure avec les ions cuivre. Les manifestations

brutales de la maladie qui le força à abandonner si brusquement son laboratoire ne lui permirent pas d'achever une étude qui s'annonçait pleine de promesses.

Travaux de M. Henri PÉLABON

Notes publiées aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

— Sur l'absorption de l'hydrogène sélénié par le sélénium liquide à haute température (1893, t. **116**, p. 347).

— Sur la combinaison de l'hydrogène et du sélénium dans un espace inégalement chauffé (1894, t. **118**, p. 481).

— Influence de la pression sur la combinaison de l'hydrogène et du sélénium (1894, t. **179**, p. 503).

— Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide (1897, t. **124**, p. 35).

— Sur la formation de l'hydrogène sélénié (1895, t. **121**, p. 360).

— Sur les faux équilibres de l'hydrogène sélénié (1897, t. **124**, p. 360).

— Sur les conditions de la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène (1897, t. **124**, p. 656).

— Sur l'équilibre chimique d'un système dans lequel quatre corps gazeux sont en présence (1900, t. **130**, p. 576).

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine (1900, t. **130**, p. 911).

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent (1900, t. **131**, p. 116).

— Action de l'hydrogène sur le protosulfure de bismuth (1902, t. **134**, p. 78).

— Action de l'hydrogène sur le réalgar et réaction inverse. Influence de la pression et de la température (1901, t. **132**, p. 774).

— Sur la vérification d'une loi de mécanique chimique (1901, t. **132**, p. 141).

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent en présence d'antimoine et d'arsenic (1903, t. **136**, p. 451).

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'arsenic en présence d'antimoine et sur le trisulfure d'antimoine en présence d'arsenic (1903, t. **136**, p. 813).

— Sur la fusibilité des mélanges de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent (1903, t. **136**, p. 1450).

— Sur la fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth (1903, t. **137**, p. 796).

— Sur une variété de carbone filamenteux (avec Constant Pélabon) (1903, t. **137**, p. 796).

— Sur la fusibilité des mélanges de protosulfure de bismuth et de sulfure d'argent, de protosulfure de bismuth et de sulfure d'antimoine (1903, t. **136**, p. 920).

— Sur les mélanges de trisulfure d'antimoine et d'antimoine (1904, t. **138**, p. 277).

— Sur la fusibilité des mélanges que le sulfure d'antimoine forme avec le sulfure cuivreux et le sulfure mercurique (1905, t. **140**, p. 1572).

— Sur les sulfures, séléniures et tellurures d'étain (1911, t. **152**, p. 142).

— Sur les mélanges d'antimoine et de sélénium. Constante cryoscopique de l'antimoine (1906, t. **142**, p. 159).

— Sur le sulfure-séléniure et tellurure d'argent (1911, t. **153**, p. 294).

— Sur le séléniure de plomb (1908, t. **146**, p. 159).

— Sur les sulfures, séléniures et tellurures de thallium (1907, t. **145**, p. 115).

— Sur les combinaisons que le séléniure d'argent peut former avec les séléniures d'arsenic, d'antimoine et de bismuth (1908, t. **146**, p. 975).

— Sur les tellurures de bismuth et d'arsenic. Constante cryoscopique du tellure (1908, t. **146**, p. 1307).

— Sur la fusibilité des mélanges d'or et de tellure (1908, t. **147**, p. 1175).

— Sur les piles à antimoine et séléniure d'antimoine (1910, t. **151**, p. 561).

— Sur la résistivité des séléniures d'antimoine (1911, t. **152**, p. 1308).

— Sur la métallographie des systèmes sélénium-antimoine (1911, t. **152**, p. 345).

— Sur les piles à séléniures (1912, t. **154**, p. 1414).

— Etude thermoélectrique des mixtes sélénium antimoine (1914, t. **158**, p. 1669).

— Sur le pouvoir thermoélectrique des séléniures d'étain (1914, t. **158**, p. 189).

— Sur la résistivité du sélénium (1921, t. **173**, p. 295).

— Sur la résistivité des séléniures de thallium (1921, t. **173**, p. 142).

— Action du sélénium sur l'or (1927, t. **184**, p. 391).

— Sur le pouvoir thermoélectrique des alliages (1923, t. **176**, p. 1305).

— Sur l'action de la potasse sur l'iodure mercurique (1924, t. **178**, p. 1718).

— Sur la formation directe des oxychlorures, oxybromures, oxyiodures de mercure (1924, t. **178**, p. 1971).

— Sur la formation directe des oxychlorures de mercure (1925, t. **180**, p. 143).

— Sur la formation directe des oxybromures de mercure (1925, t. **180**, p. 171).

— Sur la détection (1925, t. **181**, p. 776).

— Sur la détection et la stabilité de certains détecteurs (1925, t. **181**, p. 124.

— Sur le mécanisme de la détection (1926, t. **182**, p. 449).

— Sur la détection par les contacts métalliques. Détecteur symétrique (1926, t. **182**, p. 401).

— Sur les contacts rectifiants (1926, t. **183**, p. 400).

— Sur la rectification par les mauvais contacts purement métalliques (1929, t. **188**, p. 382).

— Sur la théorie électronique des mauvais contacts (1929, t. **188**, p. 620).

— Action de la vapeur d'iode sur la vapeur de phosphore. Produit de volatilité (1929, t. **189**, p. 1085)

Autres publications.

— Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique (*Thèse de doctorat ès sciences*, 15 février 1898, Bordeaux).

— Sur la dissociation de l'oxyde de mercure (*Bull. Soc. Chim.*, 1916 [3], t. **20**, p. 468).

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse (*Bull. Soc. Chim.*, 1917 [3], t. **21**, p. 402).

— Action de l'hydrogène sur le séléniure de mercure et réaction inverse (*Bull. Soc. Chim.*, 1918 [3], t. **23**, p. 211).

— Sur la fusibilité des mélanges que le soufre, le sélénium et le tellure peuvent former avec les métaux (*Ann. Chim. et Phys.*, 1909 [8], t. **17**, p. 526).

— Sur les propriétés des mixtes sélénium antimoine (*Ann. Chim. et Phys.*, 1920 [9], t. **13**, p. 121).

— Sur le pouvoir thermoélectrique des métaux purs (*Ann. Phys.*, 1920 [9], t. **13**, p. 169).

— Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels mercuriques (*Bull. Soc. chim.*, 1925 [4], t. **37**, p. 351).

— Sur les 2 variétés de l'oxyde mercurique et la formation directe des oxychlorures et des oxybromures (*Bull. Soc. Chim.*, 1926 [4], t. **39**, p. 201).

— Sur la détection (*L'Onde Electrique*, 1926, N° 52, p. 142).

— Sur la détection par les contacts métalliques (*L'Onde électrique*, 1926, N° 57, p. 464).

— Application de la théorie électronique aux mauvais contacts (*L'Onde électrique*, 1929, N° 38, p. 160).

— Analyse thermique. Systèmes renfermant les chlorures de plomb ou l'iodure mercurique comme dissolvants. En collaboration avec Mme Laude (*Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], t. **45**, p. 483).

— Action de l'oxyde mercurique sur le chlorure manganeux et de l'oxyde manganeux sur le chlorure mercurique. En collaboration avec Mlle Delwaulle (*Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], t. **46**, p. 156).

— Sur le mécanisme de la rectification dans les redresseurs à oxyde de cuivre (*L'Onde électrique*, 1930, N° 101, p. 229).

— Action de l'oxyde mercurique sur les solutions de chlorure cuivrique. En collaboration avec Mlle Delwaulle (*Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], t. **47**, p. 556).

— Nouveaux redresseurs à oxyde de cuivre (*L'Onde électrique*, 1930, N° 107, p. 497).

— Action de l'oxyde de mercure sur les solutions de chlorure cuivrique (*Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], t. **47**, p. 556).

— Sur la formation du sulfure et séléniure cuivrique (*Bull. Soc. Chim.*, 1932 [4], t. **51**, p. 577).

— Action de l'oxyde de mercure sur le chlorure de zinc et de l'oxyde de zinc sur le chlorure de mercure (*Bull. Soc. Chim.*, 1932, [4], t. **51**, p. 650).

— Action du phosphore blanc sur les sels cuivriques et du cuivre sur le phosphore blanc en présence d'eau (*Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], t. **53**, p. 260).

LES TENDANCES ACTUELLES DANS L'INDUSTRIE DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION

Exposé d'une question d'actualité
fait devant la Société chimique de France, le 26 mai 1933.

Par M. G. MARTIN

Lorsque M. le Professeur Jolibois me demanda, il y a quelque temps, de faire une conférence à la Société Chimique de France, mon hésitation fut grande avant d'accepter cet honneur. En effet, mes fonctions à la Société des Matières colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis orientent mon activité non pas du côté des recherches chimiques, mais du côté des applications. Et je me suis demandé, et je me demande encore, si je suis bien désigné pour prendre la parole devant un auditoire habitué à entendre des communications scientifiques originales, à la place même où les savants les plus éminents vous ont fait part de leurs théories et de leurs travaux. M. le Professeur Jolibois, auquel j'ai fait part de mes scrupules, m'a quelque peu rassuré. Il a prétendu que vous seriez susceptibles d'être intéressés par des questions se rapportant aux applications des matières colorantes, et qu'un tel sujet ne serait pas déplacé en ces lieux. J'ai donc finalement acquiescé à son désir, et c'est pourquoi vous entendrez ce soir, au lieu d'une conférence sur la chimie pure, un exposé sur les tendances actuelles dans l'Industrie de la Teinture et de l'Impression. Nous jetterons donc ensemble un regard circulaire sur les acquisitions les plus récentes de cette spécialité, et sur les possibilités nouvelles qu'elles ont données aux applications coloristiques.

A mon avis, ces tendances peuvent se résumer en deux points essentiels :

1° Obtenir des nuances solides ;

2° Simplifier autant que possible le travail nécessaire pour les réaliser.

La clientèle est en effet de plus en plus difficile en ce qui concerne la qualité des marchandises qu'elle achète, et, d'autre part, les applicateurs, toujours talonnés par les besoins de la production, sont souvent dans l'impossibilité matérielle d'accomplir des tâches compliquées. De plus, certains industriels, croyant ainsi réaliser une économie, placent des contremaîtres là où la présence

de chimistes d'atelier se justifierait. D'où la nécessité, pour les fabricants de Matières Colorantes, de mettre entre les mains des techniciens des procédés très simples.

Ces deux mots : solidité, simplicité, constituent donc le plan de notre causerie.

Nous étudierons d'abord sommairement les principales classes de colorants solides; puis nous nous étendrons davantage sur l'évolution de la technique de leurs applications vers des procédés de plus en plus simples et rapides. Cette évolution est la résultante des efforts combinés des chimistes de recherches et des chimistes d'applications. Ceux-ci, bien au courant des besoins de l'industrie et de ses possibilités de réalisations pratiques, guident leurs collègues en leur indiquant les besoins de l'industrie de la teinture et de l'impression, et en leur signalant dans quel sens ils doivent améliorer ou modifier leurs produits. Ainsi s'établit la liaison entre le cerveau qui crée et la main qui utilise.

Nous remarquerons tout d'abord que c'est surtout aux textiles cellulosiques, naturels ou artificiels, que s'appliquent les nouvelles méthodes et les nouveaux colorants. Depuis longtemps en effet on sait teindre les fibres animales en nuances très solides, donnant satisfaction aux exigences les plus difficiles, et en employant des procédés d'application relativement simples. C'est pourquoi la teinture de la soie et de la laine a moins tenté les chercheurs. Dans ce domaine, nous trouverons bien quelques classes de produits nouveaux, quelques procédés qui tendent à s'imposer dans certains cas; mais le chapitre relatif aux fibres cellulosiques sera beaucoup plus copieux que celui ayant trait aux fibres animales.

Fibres cellulosiques

Les colorants dont les applications se sont le plus développées au cours de ces dix dernières années appartiennent incontestablement aux deux groupes suivants :

1° Colorants azoïques insolubles;

2° Colorants de cuve.

Des progrès importants ont été également réalisés dans d'autres catégories de colorants, comme les colorants directs, les colorants au soufre; mais ces progrès consistent surtout dans la préparation d'éléments de nuances nouvelles ou de solidités améliorées, dont les applications ne modifient en rien la technique habituelle des teinturiers et imprimeurs. Il n'en est pas de même pour les deux classes de colorants que j'ai mentionnées précédemment, et dont j'aborde l'étude sans plus tarder.

Les colorants azoïques insolubles.

Le premier de ces colorants appliqué sur coton fut le rouge de paranitraniline, obtenu par copulation du diazoïque de la paranitraniline sur le béta-naphtolate de sodium. Son emploi remonte à 1892, et il eut quelque succès, bien que sa solidité fût moindre que

celle du rouge turc, ou rouge d'alizarine qu'il cherchait parfois à remplacer, et malgré les difficultés d'applications provenant de l'instabilité du béta-naphtolate de sodium.

Mais l'essor de cette classe de colorants provient de l'introduction, dans la technique industrielle, des arylides de l'acide béta-oxynaphtoïque, ou 2.3-naphtol-carboxylique.

—OH
—CO.NH.Ar

Ar. peut être un radical aryle quelconque

Ces naphtols spéciaux, connus dans le commerce sous les noms de naphtol AS, naphtazols, anthonaphtols, donnent avec la soude des naphtolates stables, possédant pour les libres cellulosiques une substantivité marquée, et parfois considérable. Ils teignent véritablement le coton et ne nécessitent pas de séchage intermédiaire entre l'imprégnation et le développement.

Copulés sur des composés diazoïques de certaines bases, appelées bases solides, ils donnent des colorants très vifs. Un grand nombre d'entre eux possèdent une grande solidité à la lumière, au chlore, au lessivage, atteignant presque la qualité du rouge d'alizarine. Quelques-unes de ces combinaisons azoïques sont même plus solides au chlore que le rouge turc.

Parmi les combinaisons les plus résistantes, et obtenues en premier lieu par ce procédé, je citerai les suivantes :



Base pour orangé solide GR
o-nitraniline

—NH^2
—NO^2

Naphtol AS-RL

—OH
—CO.NH—⬡—OCH^3

Base pour rouge solide RL
5-nitro-2 amino-toluène

CH^3
-NH^2
O^2N-

Naphtol AS-TR

—OH
—CO.NH—⬡—Cl
CH^3

Base pour écarlate solide 2G
di-chloraniline-1.2.5

NH^2
—Cl
Cl

Naphtol AS-SW

—OH
—CO.NH—

Base pour rouge solide B
p-nitro-o-anisidine

OCH^3 ; $-NH^2$; O^2N-

Naphtol AS-BO

—OH
—CO.NH—

Base pour bleu solide BL
4-méthoxy-4-amino diphénylamine

H^2N- —N— $-OCH^3$
H

Naphtol AS

—OH
—CO.NH—

Comme vous pouvez le constater, ces nuances choisies parmi les premières que l'on a su obtenir. sont des rouges, des orangés et des bleus. Les bruns, les verts, les jaunes et les violets sont venus plus tard dans cette catégorie de colorants. Nous les retrouverons plus loin.

Il est à noter que, par copulation avec une même base diazotée, on obtient avec les différents arylides des nuances très voisines. Par contre, un même arylide donne avec des diazoïques différents des nuances distinctes. Le tableau ci-après illustre cette remarque :

	Base pour Orangé solide R	Base pour Rouge solide KB	Base pour Grenat solide G	Base pour Bleu solide BL
Naphtol AS	Orangé	Ronge	Grenat	Bleu
Naphtol AS-BS......	Orangé	Rouge	Grenat	Bleu
Naphtol AS-SW.....	Rouge orangé	Rouge	Grenat	Bleu
Naphiol AS-TR......	Rouge	Rouge	Grenat	Bleu
Naphtol AS-G.......	Jaune	Jaune	Jaune	Jaune brun

Le naphtol AS-G, que j'ai adjoint à ce tableau, fait exception à la règle indiquée. Il n'appartient pas à la classe des arylides; nous en reparlerons au cours de cette étude.

Pendant assez longtemps, le groupe des azoïques insolubles formés sur la fibre n'a renfermé que des rouges, des orangés, des grenats et des bleus.

L'emploi de bases comme les dérivés méthoxylés d'une toluidine substituée dans le noyau a permis d'obtenir des violets.

Quant aux verts, aux bruns et aux noirs, ils sont réalisés grâce à de nouveaux naphtols-AS dérivés non plus du naphtalène, mais de l'anthracène et des carbazols.

Les arylides de l'acide anthracène oxycarboxylique se rattachant à la formule :

—OH
—CO.NH.Ar

conduisent à des azoïques verts par copulation avec des bases qui donneraient des bleus avec les arylides de l'acide naphtalène-oxycarboxylique, comme la base pour le bleu solide BL.

Les arylides de l'acide oxynaphtocarbazol carboxylique se rattachant à la formule :

N
H
—CO.NH.Ar
OH

donnent avec certaines bases comme la para-nitro-ortho-anisidine (base pour rouge solide B), des noirs.

Enfin, les dérivés oxycarboxyliques du carbazol, se rattachant à la formule :

—OH
—CO.NH.Ar
N
H

donnent en général des bruns.

Pour les nuances jaunes, on a dû faire appel à des composés autres que les arylides. Le naphtol AS-G, dont je vous ai parlé précédemment, appartient au groupe des composés diacétoacétylés de bases diphényliques substituées ou non, se rattachant à la formule :

$CH^3.CO.CH^2.CO.NH—$ $—$ $—NH.CO.CH^2.CO.CH^3$

Je ne veux d'ailleurs pas m'étendre davantage sur la partie purement chimique qui a trait à cette classe de colorants, et je passe immédiatement à leurs priucipaux procédés d'applications.

Pour la teinture, on commence par dissoudre le naphtol AS dans la soude caustique, et on imprègne avec cette solution les tissus ou les filés à teindre. Après essorage, on passe dans la solution du diazoïque de la base, où la nuance se développe instantanément.

Pour l'impression, on foularde le tissu en solution de naphtol AS, et on applique au rouleau ou à la planche la solution épaissie du diazoïque de la base. Plus rarement, on foularde en solution diazolque et imprime en naphtol : ceci lorsque les naphtols AS ont pour la fibre une affinité telle qu'il est impossible de les éliminer par savonnage, ce qui est un obstacle à l'obtention de blancs purs.

En impression, l'usage des bases solides et naphtols AS permet d'obtenir des effets très intéressants. Je n'en citerai que quelques-uns : impression directe, enlevages blancs ou colorés, réserves sous noir d'aniline, réserves sous bleu variamine. Une grande vivacité et une solidité exceptionnelle caractérisent les articles fabriqués d'après ce procédé.

La partie délicate, dans les opérations d'applications de ces

colorants, est la préparation du composé diazoïque : presque toujours, et surtout en été, la diazotation nécessite l'emploi de glace, qu'il n'est pas toujours aisé de se procurer. D'autre part, la transformation de certaines bases solides en diazos est assez difficile, et demande un tour de main particulier. Les composés diazoïques formés ne se conservent pas indéfiniment, d'où perte de matière si on n'a pas eu la possibilité de préparer exactement la quantité strictement nécessaire.

Le second principe que j'ai énoncé, celui de la facilité du travail, exigeait que des efforts fussent faits pour mettre à la disposition des applicateurs des méthodes moins compliquées, plus sûres et plus rapides, évitant en particulier la toujours incertaine opération de diazotation. Le problème a été résolu et aujourd'hui trois procédés principaux ont été élaborés qui rendent l'emploi des azoïques insolubles extraordinairement simple. Nous allons les décrire rapidement et nous étudierons les possibilités d'applications qu'ils permettent.

a) *Sels solides*. — La première idée qui devait venir à l'esprit. pour éviter la préparation du diazoïque par le teinturier ou l'imprimeur, était de lui livrer un diazo stable donnant par simple addition d'eau une solution possédant toutes les propriétés des diazoïques fraîchement préparés. Or, vous le savez, les sels de diazonium sont en général très instables, surtout à l'état sec : ils peuvent fuser ou détoner spontanément sous l'influence d'un choc, Toutefois, en présence de certains stabilisants comme les sels de zinc, d'aluminium, de magnésium ils forment des sels doubles de métal et de diazonium, qui sont solubles dans l'eau et peuvent être conservés sans danger. Les premiers diazos stables ayant eu quelque succcès furent ceux de para-nitraniline, de dianisidine, d'alpha et de béta-naphtylamine, de toluidine contenant du chlorure de zinc. On ne peut les comprendre parmi les sels solides, cette désignation groupant seulement les dérivés des bases solides, parmi lesquelles on ne fait plus rentrer aujourd'hui les amines mentionnées ci-dessus.

Le procédé d'obtention des diazos stables par formation du sel double métal-diazonium est le plus employé à l'heure actuelle.

Lorsque les sels doubles décrits précédemment ne sont pas assez stables ou pas assez solubles, on a recours, pour la préparation des sels solides, au procédé Becker. Il consiste à former le sel de diazonium d'un acide naphtalène ou naphtol mono ou polysulfonique. Les combinaisons ainsi obtenues sont stables et solubles dans l'eau. Un certain nombre de sels solubles du commerce possèdent cette constitution.

Enfin, dans certains cas particuliers, le sel solide est formé d'après le procédé de Barth, par le sel de diazonium de l'acide fluoborique.

Grâce à ces sels solides, la manipulation est grandement simplifiée, puisque la diazotation en atelier est remplacée par une simple dissolution dans l'eau. La solution obtenue est plus stable que celle d'un diazo fraîchement préparé, et elle est susceptible des mêmes emplois.

Les sels solides permettent l'utilisation des colorants de la classe du naphtol AS même dans les pays chauds. Leur prix de vente, un peu supérieur à celui de la quantité de base solide qui leur correspond, reste avantageux par suite de l'économie que l'on peut réaliser sur la main-d'œuvre et sur les pertes en matières premières.

Les sels solides sont utilisés aussi bien en teinture qu'en impression. Toutefois, pour cette dernière application, on préfère souvent les colorants rapidogènes et rapides-solides dont je vais maintenant dire quelques mots.

Ces produits constituent encore une étape dans la voie de la simplification, puisqu'ils renferment, sous forme d'une poudre unique, le naphtazol et la base solide. Cette dernière, naturellement, n'est pas sous une forme susceptible de copuler, mais dans un état capable, dans des conditions voulues, de se transposer en diazoïque, et, à ce moment seulement, de se combiner au naphtol pour donner le colorant azoïque.

b) *Colorants rapides solides.* — Ce sont des mélanges stables de sels alcalins des naphtols AS et d'antidiazotates alcalins ou nitrosamines. Au sujet de ces derniers corps, je vous rappelle que si l'on fait agir un alcali caustique sur un sel de diazonium, il se forme un diazotate susceptible de copuler avec les bases organiques. Si l'on traite le diazotate, dans des conditions convenables de température et de concentration, par une base forte, il se forme un antidiazotate, qui ne possède plus la propriété de copuler, mais qui a acquis de la stabilité et que l'on peut mélanger à des composants azoïques sans qu'aucune réaction se produise. C'est à Hantzsch que l'on doit l'interprétation la plus vraisemblable de ce phénomène. Il l'explique par une stéréo-isomérie de l'azote : le diazotate instable, copulable ou syn-diazotate étant :

$$\begin{array}{r} Ar.N \\ \| \\ NaO.N \end{array}$$

et l'antidiazotate stable mais non copulable étant :

$$\begin{array}{l} Ar.N \\ \quad\ \| \\ \quad\ N.ONa \end{array}$$

Sous l'action des acides, les antidiazotates se transposent en syn-diazotates, susceptibles de copuler.

Les antidiazotates ou nitrosamines mis sur le marché dès 1895 par la B.A.S.F. n'eurent pas grand succès, car on ne connaissait à ce moment là que les naphtolates alcalins peu stables. Le même inconvénient ne se rencontre pas avec les naphtols AS, et leurs dérivés alcalins peuvent être mélangés aux nitrosamines, donnant des poudres solubles dans l'eau, susceptibles d'une longue conservation à l'état sec, et fournissant instantanément le colorant azoïque par simple action des acides.

Applications. — Les colorants rapides solides sont très intéres-

sants pour l'impression, car ils dispensent de faire un foulardage en naphtazol sur toute la surface du tissu, évitant ainsi une consommation inutile de produit. Ils peuvent être employés soit seuls, soit simultanément avec les colorants de cuve, et les indigosols dont nous parlerons plus loin. Ils se développent soit par vaporisage suivi d'un bain acide, soit par vaporisage dans une enceinte où l'on fait dégager des vapeurs acides. Ils sont particulièrement précieux pour les réserves sous noir d'aniline.

Le tissu, imprimé au moyen de la couleur alcaline de colorant rapide solide, est séché puis plaqué en noir d'aniline; il est ensuite séché sur tambour, ce qui provoque le développement des azolques sous les actions combinées de la chaleur et de l'acide du noir d'aniline. Puis, au vaporisage, le noir d'aniline se développe, sauf aux endroits où la réserve alcaline s'y oppose, et où les enluminages demeurent avec toute leur pureté.

Ce procédé a presque complètement remplacé celui qui mettait en œuvre les colorants basiques : ils étaient d'une application plus délicate, et donnaient des nuances peu solides à la lumière, au lavage et au chlore.

c) *Colorants rapidogènes.* — Ce sont des mélanges stables de sels alcalins de naphtols AS et de composés diazo-aminés de bases solides. Ces composés diazo-aminés n'ont pas tendance à se combiner avec les naphtols AS. Mais, si on provoque leur transposition en composés diazoïques par un procédé approprié, la copulation a lieu. De nombreux auteurs ont étudié la formation de ces produits : Griess, Noelting, F. Binder et surtout Schraube et Fritsch.

Sans entrer dans les détails, je rappellerai en quelques mots le principe de leur formation. Si on fait agir un sel de diazonium $Ar\text{-}N^2\text{-}Cl$ sur une amine aromatique primaire $Ar_1\text{-}NH^2$, il peut se former les 4 combinaisons suivantes, qui sont des composés diazoaminés :

(1) $Ar.N = N.HN\,Ar_1$
(2) $Ar_1.N = N.HN\,Ar$
(3) $Ar.N = N.HN\,Ar$
(4) $Ar_1.N = N.HN\,Ar_1$

En présence d'un excès d'acide, ces composés diazoaminés sont scindés en sel de diazonium et sel d'amine :

(1) donne $Ar.N^2.Cl$ et $Ar_1.NH^2,\ ClH$
(2) donne $Ar_1.N^2.Cl$ et $Ar.NH^2,\ ClH$
(3) donne $Ar.N^2.Cl$ et $Ar.NH^2,\ ClH$
(4) donne $Ar_1.N^2.Cl$ et $Ar_1.NH^2,\ ClH$

Les sels de diazonium peuvent alors se combiner au naphtol AS présent dans le rapidogène, donnant ainsi le colorant azolque.

Si, dans les exemples précédents, nous supposons que Ar représente le radical de la base solide, il faudra éviter, pendant la fabrication du diazoaminé, la formation des composés (2), (3) et (4),

car seule la scission du composé (1) régénère la totalité de la base solide sous forme copulable.

Je ne puis m'étendre sur les travaux de Goldschmidt et Bardach qui ont déterminé les conditions auxquelles devaient satisfaire les bases solides $Ar\text{-}NH^2$ et les bases dites stabilisatrices $Ar_1\text{-}NH^2$ pour que le composé intéressant $Ar\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}Ar_1$ soit seul à se former. En principe, il faut que l'amine $Ar\text{-}NH^2$ soit franchement basique, et que l'amine $Ar_1\text{-}NH^2$ soit au contraire à caractère basique atténué, et contienne des substituants solubilisants comme $-SO^3H$, $-COOH$, $-SO^2NH^2$.

Applications. — Les applications des rapidogènes sont les mêmes que celles des rapides solides. Ces colorants se prêtent à l'impression directe, au foulardage, aux réserves sous noir d'aniline. On les utilise fréquemment avec les indigosols, comme nous le verrons plus loin. Le développement des rapidogènes se fait le plus souvent par passage en bain acide.

Les couleurs préparées à partir des rapidogènes se conservent mieux que les rapides-solides. Néanmoins, ces deux catégories de produits subsistent et se développent parallèlement, car la plupart des bases fortes qui peuvent concourir à la formation des rapidogènes ne sont pas utilisables pour l'obtention des rapides-solides, qui dérivent tous des amines possédant des groupements électronégatifs dans leur molécule.

Je n'ai pas la prétention, dans cette causerie, d'épuiser le sujet sur les naphtol AS et les colorants qui en dérivent. J'ai voulu simplement vous montrer comment cette classe intéressante entre toutes avait évolué. J'ai été aidé dans ma tâche par le travail très complet que MM. Sack et Niederhauser ont présenté dernièrement à Mulhouse, travail auquel je me suis référé à plusieurs reprises dans le cours de cet exposé.

Les colorants de cuve.

Pendant ces dernières années, l'emploi des colorants de cuve s'est développé d'une façon considérable, tant en ce qui concerne l'indigo et les indigoïdes, que les dérivés de l'anthraquinone ou de ses homologues. D'après des statistiques récentes, ils représentent, en valeur, le cinquième environ de la consommation mondiale ; ils viennent donc immédiatement après les colorants azoïques.

La raison de ce succès toujours croissant réside sans aucun doute dans la tendance que j'ai signalée au début de cette causerie : faire du solide. Les colorants pour cuve permettent en effet d'obtenir une gamme complète de nuances résistant parfaitement aux divers éléments de dégradation : lumière, lavage, lessivage, blanchiment, etc. Une campagne fort habile, menée tant par les fabricants de matières colorantes que par les syndicats patronaux de teinturiers et imprimeurs, a incité la clientèle à se montrer fort exigeante sur la qualité des nuances qu'elle désire. Des marques de garantie, telles que les étiquettes du Syndicat français des Teinturiers et Apprêteurs, ou l'étiquette « I » de l'I. G., ont été

créées à cet effet. De plus, les cahiers des charges des fournitures pour les administrations civiles et militaires s'inspirent de plus en plus, pour les conditions de réception qu'ils renferment, des résistances extraordinaires que donne cette classe de colorants, d'où leur emploi de plus en plus répandu.

Il serait cependant inexact de prétendre que les nuances solides ne peuvent être obtenues qu'à partir des colorants de cuve, et que tous ceux-ci conduisent à des teintures très résistantes.

Il existe des colorants pour cuve peu solides, et, dans la série des naphtols AS, un nombre important de composés azoïques possède des qualités tout à fait remarquables. La I. G., adoptant en cela une terminologie plus commerciale que scientifique, a d'ailleurs réuni sous le nom d' « Indauthren » toutes les teintures présentant le maximum de solidité pour l'usage auquel elles sont destinées. Dans cette catégorie entrent des azoïques du naphtol AS et le noir d'aniline, à côté de certaius colorants de cuve.

Le temps dont je dispose, et le caractère plutôt technique de cette causerie, ne me permettent pas de m'étendre sur toutes les nouveautés qui ont vu le jour au cours de ces dernières années, dans le domaine des colorants de cuve. Je rappellerai simplement quelques faits qui ont été mis récemment en lumière, au cours d'un remarquable exposé qu'il a fait à Mulhouse, par M. le docteur Kunz La tendance actuelle est d'éliminer les colorants pour cuve ayant le défaut de provoquer la destruction des fibres sous les actions concomitantes de l'air et de la lumière. Les produits possédant une structure para-quinoïdique se comportent souvent comme des véhicules d'oxygène et favorisent la destruction des matières cellulosiques. Ils sont donc à rejeter pour certains usages. M. Kunz a remarqué que l'introduction dans la molécule des noyaux pyridiniques lui conférait des propriétés antioxygènes vis-à-vis des fibres qui lui servent de support.

Dans un autre ordre d'idées, on cherche à obtenir des colorants aussi solides que possible au débouillissage : l'accumulation des oxygènes quinoniques dans une même molécule lui confère plus de résistance à la réduction, et à la transformation en composé hydroxylé soluble.

Les emplois des colorants de cuve, indigoïdes ou indanthrènes, sont des plus variés tant pour la teinture que pour l'impression. La technique de leurs applications a peu varié depuis leur apparition sur le marché. Je signalerai simplement, dans le domaine des simplifications, les efforts faits par les fabricants pour mettre à la disposition des usagers des produits très facilement réductibles, qui se transforment aisément et rapidement en leuco-dérivés solubles. Les colorants Indanthren de la série des « suprafixes » créés dernièrement par la I. G. possèdent un état de division quasi-colloïdal qui permet leur dissolution rapide en présence de réducteurs, et leur application eu impression sans préparation préalable du leuco-dérivé.

Je m étendrai davantage sur une classe de colorants dérivés des colorants de cuve et que l'on nomme « indigosols ». Cette désignation, qui est l'abréviation de indigo soluble, provient du fait que

les premiers individus de la série, préparés par M. Bader, étaient obtenus en partant de l'indigo ou de colorants indigoïdes. Le principe de leur formation est le suivant : on forme le leuco-dérivé d'un colorant de cuve. Il renferme un ou plusieurs hydroxyles -OH. On peut faire l'éther-sel correspondant $-O-SO^3H$, dont les sels alcalins sont les indigosols. Par exemple, l'indigosol de l'indigo :

CO CO

C C

NH NH

est préparé en réduisant ce colorant en :

OH OH

C C

leuco-indigo C-C

NH NH

En l'éthériflant, on obtient l'

$O.SO^3Na$ $O.SO^3Na$

C C

Indigosol O C-C

NH NH

Les propriétés essentielles de ces éthers-sels, qui se comportent comme de véritables colorants acides, sont les suivantes : solubilité dans l'eau, stabilité en présence des alcalis, très grande oxydabilité en milieu acide. L'oxydation régénère le colorant de cuve initial. Cette oxydation est plus ou moins rapide et facile selon les produits de base : immédiate pour l'indigo, elle est plus lente et nécessite parfois des oxydants énergiques comme MnO^4K pour d'autres colorants.

Je ne veux pas développer l'étude chimique des indigosols ; les propriétés que je viens d'énoncer permettent d'expliquer leurs applications nombreuses en teinture et en impression. Ces applications correspondent souvent à des manipulations plus simples, plus rapides et plus sures que celles qui sont nécessitées par les colorants de cuve ordinaires. De plus les propriétés chimiques différentes de celles des colorants de cuve les rendent aptes à certains usages auxquels ces derniers ne sont pas appropriés. C'est pourquoi, malgré leurs prix nettement plus élevés, les indigosols ont sur le marché une place importante.

En teinture directe, les indigosols ne sont employés que pour les nuances claires. Leur unisson est parfait, et ils s'imposent en particulier pour les azurages grand teint. Les colorants de cuve ne

sauraient conduire aux mêmes résultats en ce qui concerne la régularité des nuances.

Mais c'est surtout en impression et en foulardage que les indigosols sont intéressants. L'impression directe est de toute simplicité : l'oxydation ultérieure, pour développer la nuance, se fait soit par le procédé vapeur, en présence de chlorate de sodium et d'aluminium, de sulfocyanure d'ammonium et de vanadate d'ammonium. comportant un séchage, puis un vaporisage au Mather-Platt; soit par le procédé au nitrite de sodium, soit par le procédé au bichromate, soit par le procédé au nitrate ferrique, tous trois en milieu acide, soit enfin par électrolyse, en utilisant comme agent oxydant l'oxygène naissant à l'anode d'un bain acide.

Cette variété dans les procédés d'oxydation permet d'adapter les indigosols à l'*impression simultanée avec d'autres colorants solides*. Par exemple avec le *noir d'aniline*. On enlumine le tissu avec une couleur pour noir d'aniline vapeur (noir au prussiate) et une couleur indigosol vapeur, contenant des chlorates de sodium et d'aluminium comme oxydants, du sulfocyanure d'ammonium, et de l'oxalate d'ammonium comme source d'acide naissant pendant le vaporisage. On remplace souvent l'oxalate par des acides organiques estérifiés qui, sous l'action de la chaleur sont scindés en alcools et acides, qui développent l'oxydation. Le soufre oxydable du sulfocyanure préserve le colorant de cuve formé, qui pourrait être attaqué par une oxydation trop poussée.

Impression avec rapidogènes. — Les colorants rapidogènes se développent avec des acides faibles et sont détruits par les acides forts, nécessaires pour les indigosols. On ajoute de l'oxyde de zinc à la couleur rapidogène, et de l'acide oxalique au bain de développement. Le tissu imprimé avec les 2 couleurs est foulardé dans ce bain acide puis séché sur tambour. L'oxyde de zinc forme avec l'acide oxalique de l'oxalate de zinc et protège le rapidogène contre l'action de cet acide fort, qui développe l'indigosol ; l'acide faible du bain développe le rapidogène.

Impression avec rapides-solides. — Le procédé de développement des colorants rapides-solides et des indigosols étant le même, ces deux classes de produits s'impriment facilement ensemble : on vaporise pour fixer, puis on développe en 15-20 secondes dans un bain chaud contenant de l'acide oxalique et de l'acide formique.

Impression avec azoïques insolubles. — On peut foularder dans un bain contenant le naphtol AS, le nitrite et l'indigosol. On développe l'azoïque par passage en bain de sel solide, puis l'indigosol en bain acide. Les deux nuances se superposent.

Réserves sous indigosols. — Les réserves blanches s'obtiennent facilement par destruction de l'acide ou de l'oxydant nécessaires au développement.

Les réserves colorées peuvent être réalisées de différentes façons.

a) Avec des colorants de cuve. — On foularde en indigosol-nitrite, on sèche et on surimprime en couleur de cuve alcaline. Au vaporisage, le colorant de cuve se développe. On passe ensuite en bain acide où l'indigosol s'oxyde, sauf aux endroits rendus alcalins par la couleur de cuve. Il est plaisant de constater que l'on obtient

ainsi finalement, sur un même tissu, des applications de colorants appartenant à une même classe chimique, et qui ont été fixés par des moyens tout à fait différents.

b) Avec des naphtols AS. — On plaque en indigosol-vapeur, puis surimprime en naphtol AS. On passe au vaporisage où l'indigosol se développe, puis en bain de sel solide pour former l'azoïque.

c) Avec des rapides-solides ou des rapidogènes. — Avec les premiers, l'emploi d'un indigosol-vapeur permet le développement simultané des colorants par vaporisage. L'indigosol ne se développe pas aux endroits rendus alcalins par la couleur rapide-solide. Avec les rapidogènes, on emploie l'indigosol-nitrite que l'on surimprime en ajoutant à la couleur rapidogène de l'oxyde de zinc et du thiosulfate. On sèche et on développe l'ensemble en bain acide : l'oxyde de zinc protège le rapidogène de l'action des acides forts, et le thiosulfate agit comme réducteur et empêche le développement de l'indigosol aux endroits des réserves.

Réserves avec indigosols. — Le procédé au bichromate permet d'obtenir des réserves sous noir d'aniline. On imprime les indigosols en mélange avec de l'acétate de zinc, et passe au vaporisage où le noir se développe, sauf aux endroits chargés en sel de zinc, où l'acidité minérale est remplacée par une acidité organique. On passe ensuite en bain de bichromate où l'indigosol s'oxyde. Cette méthode convient également pour les rapidogènes, que l'on peut associer aux indigosols dans les réserves sous noir d'aniline.

Réserve sous bleu variamine. — Le bleu variamine appartient à la série des azoïques insolubles. Il résulte de la combinaison d'un naphtol AS avec le sel solide correspondant à la 4-méthoxy-4-amidodiphénylamine.

C'est un des articles les plus importants, qui tend à remplacer l'indigo rongé, car il correspond à une méthode de travail beaucoup plus rapide.

Les procédés d'enluminage sous bleu variamine sont nombreux. Je citerai seulement celui qui consiste à foularder en naphtol AS alcalin et surimprimer en indigosol au chlorate contenant un sel acide comme le sulfate d'alumine. L'indigosol se développe par simple étendage à l'air, et on passe ensuite en sel pour bleu solide afin de développer le fond bleu. Le même procédé convient d'ailleurs pour les réserves avec naphtol AS, car seule la base de bleu variamine ne se développe pas en présence de sulfate d'alumine.

Enfin, pour terminer cet exposé déjà bien long des applications des indigosols, je citerai leur emploi en réserve sous colorants de cuve. On imprime un indigosol-vapeur contenant du nitrate de plomb, on développe par vaporisage et passe en cuve alcaline. Le leuco ne se fixe pas là où se trouve le sel de plomb.

Les exemples dont je viens de parler sont sujets à des variantes, et leur nombre pourrait être beaucoup augmenté. Je pense qu'ils vous ont montré clairement comment tous ces nouveaux colorants, grâce à la simplicité de leur emploi, offrent à l'applicateur des moyens illimités pour le développement de son art.

Avant de terminer la partie de mon exposé qui a trait aux fibres

cellulosiques, je voudrais que vous me permettiez de faire une petite mise au point. Toutes ces applications solides obtenues avec les azoïques insolubles, les colorants de cuve et leurs dérivés n'ont pas remplacé totalement, il s'en faut beaucoup, les teintures et impressions en colorants plus anciens comme les basiques, les polyazoïques solubles, les colorants au soufre. Dans ces deux dernières catégories. il existe des colorants dont les solidités sont largement suffisantes dans un grand nombre de cas. De plus, la faible valeur de certains articles ne supporterait pas l'emploi de colorants plus coûteux comme ceux dont je viens de vous entretenir.

Fibres animales

Je vous ai prévenus au début de cet exposé que ce chapitre serait beaucoup plus court que celui consacré aux fibres cellulosiques, et je vous en ai donné les raisons.

La teinture de la laine ou de la soie en nuances solides se fait surtout avec des colorants pour mordants et avec des colorants de cuve.

Examinons les principales nouveautés dans ces deux classes.

Colorants pour mordants. — Ces colorants s'appliquent soit sur fibre préalablement mordancée au chrome, soit sur fibre non mordancée, avec traitement au bichromate alcalin après teinture (bichromatage subséquent) ou encore par traitement simultané en bichromate et en colorant (procédé monochrome).

Toutes ces méthodes conduisent à des teintures solides, mais présentent toutes un défaut d'unisson plus ou moins accentué. De plus, sauf en ce qui concerne le procédé monochrome qui est loin de convenir à tous les colorants, le nuançage en fin de teinture, pour arriver au ton exact recherché, est pratiquement impossible en utilisant les colorants pour mordants.

On a donc cherché à supprimer ces deux défauts et le moyen qui s'est révélé le plus efficace a été d'introduire le chrome dans la molécule de colorant pour mordant avant teinture. On obtient de cette façon des colorants solubles en milieu fortement acide, s'appliquant exactement comme des azoïques sulfonés de bon unisson, et conduisant plus simplement et plus rapidement à des teintures presque aussi solides que celles obtenues par les trois procédés mentionnés précédemment.

Les premiers éléments de cette série ont été brevetés en 1912 par la B. A. S. F. Ils sont dans le commerce sous des noms génériques divers : Neolan (Ciba), Inochrome (Kuhlmann), Palatin solides (I. G.).

Colorants pour cuve. — L'amélioration la plus sensible apportée à l'emploi des colorants pour cuve sur fibres animales réside dans l'utilisation des indigosols.

A part leur facilité d'emploi, ils ont l'avantage précieux de s'appliquer en milieu neutre ou acide et non pas en milieu alcalin, comme c'est le cas pour les colorants pour cuve. Cette alcalinité peut être préjudiciable aux fibres animales, même si l'on prend la précaution d'ajouter aux bains de teinture ou aux couleurs d'im-

pression des colloïdes protecteurs ou si l'on opère en bain ammoniacal. Les indigosols s'appliquent sur fibres animales par le procédé vapeur. Ils conduisent à des coloris qui manquent peut-être un peu de vivacité, mais qui possèdent des solidités que l'on ne saurait atteindre par d'autres procédés.

Malgré les efforts des fabricants, les colorants pour cuve n'ont pas eu, jusqu'à présent un grand succès pour la teinture des fibres animales, en particulier pour la laine. ils ne sont en moyenne guère plus solides que les colorants pour mordants : ils sont souvent plus coûteux, d'une application plus délicate, surtout en ce qui concerne l'unisson et l'échantillonnage.

J'ai voulu, en vous citant quelques exemples, vous montrer l'influence que les produits nouveaux avaient exercée sur l'Industrie de la Teinture et de l'Impression.

Je ne voudrais pas abuser de vos instants en développant davantage cette question.

Vous me permettrez toutefois, avant de terminer, de remercier les fabriques de matières colorantes Durand et Huguenin, I. G. Farben Industrie, Etablissements Kuhlmann, S. A. Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.

Mon travail a été grandement facilité par les documents qu'elles m'ont remis, et les échantillons aux vives nuances qu'elles m'ont confié m'ont permis, si j'ose risquer cette image, d'égayer par quelques fleurs l'aridité de mon exposé.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 94. — Contribution à l'étude des 2.4.6-trinitrobenzal-anilines; par Stefan SECAREANU.

On montre que les bases de Schiff, telles que la trinitro-2.4.6-benzalaniline : $(NO^2)^3C^6H^2-CH=N-C^6H^5$, se condensent dans l'acide acétique glacial, à chaud, avec l'aniline en excès, et plus généralement avec les amines primaires aromatiques, en donnant naissance très probablement à des dinitro-4.6-hydroxy-2-dihydro-benzotriazols disubstitués en 1.3. Ce fait ne peut s'accomplir que par élimination du radical $-CH=N-C^6H^5$ de la base de Schiff, phénomène déjà rencontré lors de la transformation de la trinitro-benzalaniline en trinitrobenzène symétrique, sous l'influence directe de l'aniline et d'autres amines.

Dans un travail antérieur, j'ai indiqué (1) un moyen simple et rapide d'obtenir les dérivés azométhiniques résultant de la condensation du 2.4.6-trinitrobenzaldébyde avec les diverses amines aromatiques. En étudiant ce problème de plus près, mon attention a été retenue par un mémoire plus récent (2) concernant la même question.

On montre dans ce dernier travail que le trinitrobenzaldéhyde fournit, par condensation avec l'aniline, outre la base de Schiff qu'on connaît déjà, un produit tout à fait différent qui fond à 220° (en se décomposant) et qui, faute d'autres indications expérimentales, a été désigné comme un stéréoisomère possible de la trinitrobenzylidène-aniline. Le corps dont il s'agit a été enregistré tel quel dans le « Richterlexikon » et, d'après ce que nous savons à ce sujet, on ne s'est plus occupé de lui.

On obtient cette substance très facilement en portant à une courte ébullition la solution d'aniline et de trinitrobenzaldéhyde dans l'acide acétique glacial. Mais comme, d'autre part, j'ai déjà signalé (*loc. cit.*) que ces substances fournissent, en présence d'acide acétique *à froid*, la vraie trinitrobenzylidène-aniline, dont les propriétés, et spécialement l'hydrolyse, la rangent sans difficulté parmi tant d'autres substances analogues, il m'a paru nécessaire de faire un peu attention aux produits engendrés par la méthode qui fournirait des stéréoisomères des trinitrobenzylidène-anilines.

Or, une simple analyse centésimale du soi-disant stéréoisomère a montré que les faits sont loin de pouvoir être ainsi interprétés et

(1) SECAREANU, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 591.
(2) LOWY et BALZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 341.

qu'en réalité il s'agissait d'une petite erreur, due probablement au fait que le pourcentage de l'azote se rapproche sensiblement de celui correspondant à la base de Schiff. Quant à la teneur en carbone, celle-ci se trouve très éloignée (environ + 8 0/0) de celle à laquelle on devait s'attendre, sans parler du fait que le corps en question se montre très stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique alcoolique, même à chaud, et que l'ensemble de ses propriétés chimiques lui imprime un caractère spécial.

Les recherches que j'ai entreprises ultérieurement ont fait ressortir que des produits semblables prennent aussi naissance dans d'autres cas et qu'en réalité nous avons affaire à une nouvelle série de substances résultant de la transformation même des trinitrobenzylidène-anilines.

Or, j'ai montré (3) que ces dernières offrent, au point de vue chimique, des anomalies qu'on ne saurait expliquer sans admettre de nouvelles conceptions théoriques. Il suffit de rappeler que, sous l'action de bases comme l'aniline, la toluidine, l'ammoniaque, etc., le trinitrobenzaldéhyde ou les bases de Schiff correspondantes se transforment facilement en trinitrobenzène symétrique, phénomène inattendu et inexpliquable à l'aide des conceptions anciennes. Si l'on se réfère à la partie expérimentale de ce travail, on peut voir qu'on obtient quelques corps de la nouvelle série, tout d'abord par l'ébullition du trinitrobenzaldéhyde dans l'acide acétique et en présence *d'un excès* d'aniline. Cette réaction est tout à fait nette; les rendements sont toujours les mêmes et le produit final toujours pur. On obtient, par cette voie, une substance qui fond, d'abord, à 218° et, après purification, à 224°. En employant, au lieu d'aniline, la β-naphtylamine ou la *p*-toluidine, on prépare toujours, par le même procédé, des substances analogues, ce qui constitue déjà un commencement de généralisation. Les corps obtenus, jaunes, bien cristallisés, sont très stables, difficilement solubles dans les solvants organiques usuels et non hydrolysables par l'acide chlorhydrique alcoolique. Ils ont une légère tendance à se dissoudre dans les alcalis alcooliques, d'où on peut les reprécipiter à l'aide des acides minéraux. Ils se dissolvent facilement dans l'acide sulfurique concentré sans se transformer, car on les recueille quantitativement si on y ajoute de l'eau.

Mais j'ai pu remarquer, en même temps, qu'on peut aussi obtenir les substances décrites ci-dessus en portant simplement à une courte ébullition les solutions des trinitrobenzylidène-anilines, fait inattendu mais qui ne manque pas d'intérêt. A ce sujet, il faut ajouter qu'il se produit aussi d'autres corps secondaires, ce qui trahit l'existence d'un processus plus compliqué, bien que le produit principal de la réaction reste toujours du même type. Il n'est pas superflu de dire qu'en procédant ainsi, j'ai pu reconnaître, dans les eaux mères qui restent après l'ébullition de la base de Schiff, de petites quantités de trinitrobenzaldéhyde libre. Ce fait tendrait à démontrer que dans ces conditions les trinitroben-

(3) SECAREANU, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. 64, p. 837.

sylidène-anilines se scindent en leurs composants, tout au moins partiellement.

Après la mise au point de ces questions, il m'a paru encore nécessaire de contrôler si lesdits produits ne prennent pas naissance, en fin de compte, par l'action des amines aromatiques sur les bases de Schiff, d'autant plus que j'ai pu démontrer une action semblable dans d'autres cas.

L'expérience a montré que le phénomène se passe bien ainsi et que, par conséquent, cette dernière méthode de synthèse constitue la base sur laquelle doivent s'appuyer toutes les considérations théoriques concernant la constitution des corps obtenus.

Par l'ébullition des trinitrobenzylidène-anilines dans l'acide acétique renfermant un excès d'amine aromatique, on obtient, en quelques minutes et pratiquement sans réactions secondaires, les substances dont il s'agit, identifiées par leurs points de fusion, par leurs analyses et leur comportement chimique. Des essais ultérieurs ont montré, de plus, qu'en faisant réagir sur la trinitrobenzylidène-aniline non l'aniline mais une autre amine, on obtient, tout au moins dans les cas étudiés jusqu'à présent et à en juger par la dernière méthode de préparation, des dérivés contenant deux restes aminés différents. Dans ce cas, dès les premiers moments, la base de Schiff initiale se transforme en donnant naissance à la base qui correspond à l'autre amine. Très probablement, cette transformation est en rapport avec l'insolubilité du produit final dans l'acide acétique. Par exemple, en traitant la trinitrobenzylidène-aniline avec un excès de β-naphtylamine, on obtient, après une minute d'ébullition, la 2.4.6-trinitrobenzylidène-β-naphtylamine qui se dépose aussitôt à froid. Si on maintient l'ébullition de la façon indiquée dans la partie expérimentale, la deuxième phase de la réaction commence, par l'apparition d'une grande masse de β-naphtylamine, de sorte que tant qu'on peut l'observer, on n'isole pas de produits mixtes. De même, on recueille finalement, par l'action de la *p*-toluidine sur la trinitrobenzylidène-aniline, une substance identique à celle qu'on obtient en faisant réagir la *p*-toluidine sur la trinitrobenzylidène-*p*-toluidine. Mais cela ne prouve point que la formation des produits mixtes ne soit pas possible. On l'entrevoit même, car en traitant, dans ces conditions, la trinitrobenzylidène-β-naphtylamine avec un excès d'auiline, on isole, en quantité minime, une substance qui fond vers 276°, mais qui, offrant par là une complication expérimentale inopportune, sera étudiée plus tard.

Pour écarter toute cause d'erreur en ce qui concerne le mode de formation des corps qui nous intéressent, il restait encore à voir si l'acide acétique joue dans ce cas le simple rôle d'agent condensant, en d'autres termes, si dans la structure de ces substances n'entrent pas aussi des groupements acétylés. L'expérience a démontré que cette supposition doit être rejetée, car on obtient toujours les mêmes produits si on emploie l'acide propionique. Enfin, pour terminer avec les précisions relatives à la genèse de ces corps, il reste encore à ajouter qu'une observation plus attentive m'a permis de constater que, au cours de ce genre de réactions, il se produit une élimination d'oxydes nitreux qui joue un rôle

dans ce processus. Ils sont totalement captés par les produits intermédiaires formés pendant la réaction et ne peuvent être décelés que si l'on ajoute à l'acide acétique une petite quantité de solution d'iodure de potassium. Dans ce cas, on constate la mise en liberté d'iode, tandis que le rendement du produit final de l'aniline par ex. diminue de 70 0/0. L'élimination de ces oxydes d'azote, accomplie aux dépens d'au moins un groupement nitro, n'est pas d'ailleurs difficile à expliquer, parce que j'ai montré (4) que, par l'action directe de l'aniline sur la trinitrobenzylidène-aniline, c'est-à-dire en milieu faiblement basique, une des trois fonctions nitro existantes, à savoir celle de la position ortho, se trouve remplacée par un reste d'aniline pour donner naissance à la N-(anilino-2-dinitro-4.6-benzylidène)-aniline. Sur cette dernière substance, il ne peut subsister aucun doute, car, outre le fait que par hydrolyse elle donne naissance à la 1.3-dinitroacridine, elle fournit facilement une phénylhydrazone (F. 227°). Il est aisé de constater, par réduction avec le chlorure d'étain, que l'acridine contient deux groupements nitro, de sorte que la présence des oxydes d'azote doit être admise, dans le cours de ce genre de réactions, comme un fait nécessaire.

En ce qui concerne la constitution des substances déjà décrites, il semble que le processus de la condensation des trinitrobenzylidèneanilines avec les amines aromatiques correspondantes peut être interprété (bien entendu sous la réserve imposée par des recherches ultérieures) comme ci-dessous :

a) Dans une première phase, un groupement nitro de la base de Schiff, à savoir celle de la position ortho, devrait être remplacée par un reste d'aniline, exactement comme dans le cas décrit plus haut.

b) Simultanément ou ultérieurement, tout le groupement -CH : N-C^6H^5 est éliminé sous une forme, sur laquelle, toujours comme dans le cas de la transformation de la trinitrobenzylidène-aniline en trinitrobenzène symétrique (*loc. cit.*) et malgré les recherches entreprises à ce sujet, on ne peut rien préciser aujourd'hui. A la place de la fonction nitro éliminée serait greffé encore un reste d'aniline, de sorte qu'on obtiendrait, comme produit intermédiaire, une orthodiamine disubstituée :

NH.C^6H^5

NO^2 — [noyau benzénique] —NH.C^6H^5

NO^2

c) Enfin, dans une troisième phase, l'acide nitreux mis en liberté agirait sur cette base secondaire pour donner naissance à une de ces deux substances :

(4) *Loc. cit.*

(I) [formule développée : C^6H^5, NO^2, N, N.OH, NO^2, N, C^6H^5]

Dinitro-4.6-hydroxy-2-diphényl-1.3-dihydrobenzotriazol.

(II) [formule développée : $NH.C^6H^5$, NO^2, $N-C^6H^5$, NO, NO^2]

Dinitro-4.6-phénylène-dianiline 1.2-mononitrosée.

ce qui représenterait la constitution du corps supposé être un stéréoisomère de la trinitrobenzalaniline. Toutefois, la formule la plus probable est celle qui correspond à un triazol, résultant de II par fermeture spontanée du cycle, la stabilité de la substance s'accordant mieux avec cette supposition.

L'existence d'un azoxydérivé de la même formule brute :

$$(NO^2)^2C^6H^2 < \begin{matrix} NH.C^6H^5 \\ N(=O)=N.C^6H^5 \end{matrix}$$

doit être rejetée, car on ne saurait pas alors expliquer la formation des oxydes nitreux.

A l'appui de cette manière de voir, je rappellerai une réaction déjà ancienne (5), à savoir la formation de N-i-alcoyl-benzotriazol par l'action de l'acide nitreux sur les monoalcoyl-o-diamines aromatiques :

$$C^6H^4(NH^2)(NH.R) \xrightarrow{NO^2H} C^6H^4 \langle N=N-N(R) \rangle + 2H^2O$$

de sorte que notre interprétation n'apparaît que comme une généralisation de ce processus.

On arriverait donc, par cette voie, directement à la synthèse des dinitro-oxy-diaryl-dihydrobenzotriazols.

Quant à la formation d'une nitrosamine, j'ai déjà dit qu'une pareille supposition n'est pas probable, à cause de la stabilité de ces substances envers l'acide chlorhydrique alcoolique. D'ailleurs, en admettant cette existence, on aurait dû isoler tout au moins deux isomères :

[formule développée : $NH.C^6H^5$, NO^2, $N-C^6H^5$, NO, NO^2] et [formule développée : $ON.N.C^6H^5$, NO^2, $NH.C^6H^5$, NO^2]

(5) ZINCKE u. HELMENT, *J. prakt. Chem.*, 1896, t. **53**, p. 98. — Voir aussi NIETZKI, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1895, t. **28**, p. 2971.

sinon encore d'autres produits plus compliqués, ce que l'expérience ne vérifie pas. Ces faits corroborent mieux dans ce sens, que la réaction de Liebermann — qui, dans ce cas, ne donne aucune indication sûre, à cause du fait que la coloration violette qui devrait apparaître en présence d'un groupement nitroso est fortement falsifiée par d'autres colorations dues aux groupements nitro sous l'action des alcalis —, de sorte que cette réaction n'y est pas applicable.

Comme résultats obtenus jusqu'à présent en s'appuyant sur les compositions centésimales, il ressort que les structures des substances décrites dans la partie expérimentale de ce mémoire, en accord avec les considérations déjà exposées, sont respectivement pour l'aniline, la β-napbtylamine et la *p*-toluidine :

$$(NO^2)^2C^6H^2\langle\begin{smallmatrix}N\diagup C^6H^5\\ >N.OH\\ N\diagdown C^6H^5\end{smallmatrix} \quad (NO^2)^2C^6H^2\langle\begin{smallmatrix}N\diagup C^{10}H^7\\ >N.OH\\ N\diagdown C^{10}H^7\end{smallmatrix} \quad (NO^2)^2C^6H^2\langle\begin{smallmatrix}N\diagup C^6H^4.CH^3\\ >N.OH\\ N\diagdown C^6H^4.CH^3\end{smallmatrix}$$

Enfin, un dosage de la fonction nitro par le chlorure d'étain (6), effectué sur le dérivé de l'aniline, a montré, en rapportant le calcul au poids moléculaire ci-dessus (379), que la substance renferme deux fonctions nitro, ce qui constitue encore un point d'appui dans ce sens. D'ailleurs, on continue à travailler ces questious et je reviendrai sous peu non seulement sur la condensation des trinitrobenzylidèneanilines, mais aussi sur les faits concernant les 2.4-dinitro- et o-nitrobenzaldéhydes.

Partie expérimentale.

Dinitro-4.6-diphényl-1.3-hydroxy-2-dihydrobenzotriazol : $C^{18}H^{13}O^5N^5$.

$$(NO^2)^2C^6H^2\langle\begin{smallmatrix}N\diagup C^6H^5\\ >N.OH\\ N\diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}$$

On met dans une fiole conique 4 g. de trinitrobenzaldéhyde, on ajoute 5 cm³ d'aniline, puis 20 cm³ d'acide acétique glacial, et on chauffe à ébullition pendant 10 minutes. Pendant ce temps, il commence à se déposer des cristaux, qui augmentent rapidement et qui à la fin se prennent en masse. A ce moment, on arrête le chauffage et on laisse refroidir. Après un quart d'heure, on filtre, on lave avec un peu d'acide acétique, puis avec de l'alcool.

Rendement : 5,3 g.

Propriétés. — Cristaux jaunes difficilement solubles à froid dans l'alcool, le nitrobenzène et l'acide acétique. L échantillon destiné à l'analyse doit être purifié dans l'acétone, dans laquelle, bien que

(6) Desvergnes, *Ann. Chim. analyt. app.*, 1920, t. 2, p. 141-143.

facilement soluble, on obtient une substance parfaitement pure. F. 224°. La substance est indifférente vis-à-vis de l'acide chlorhydrique alcoolique, même à chaud.

Dans les eaux-mères de condensation, on ne peut déceler, outre une petite quantité de résines, que des traces de trinitrobenzaldéhyde.

Analyse. — Subst., 0,007826 g.; N^2 humide, 1,35 cm³ à 21° et 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 18,60. — Subst., 0,006120 g.; CO^2, 0,012820 g.; H^2O, 0,001848 g. — Trouvé : C 0/0, 57,18; H 0/0, 3,35. — Calculé pour $C^{19}H^{13}O^5N^4$: C 0/0, 56,99; H. 0/0, 3,43; N 0/0, 18,47.

Transformation de la trinitrobenzylidène-aniline par ébullition dans l'acide acétique glacial.

On fait une suspension de 3 g. de trinitrobenzylidène-aniline pure dans 45 cm³ d'acide acétique et on chauffe à ébullition pendant 15 min. après quoi on laisse la solution se refroidir d'elle-même. Après un quart d'heure, il se dépose de cette solution, fortement colorée en rouge, un corps bien cristallisé qui ne tarde pas à se prendre en masse. Après une heure, on filtre, on lave à l'acide acétique et on sèche. Rᵗ ; 1,95 g. De cette quantité, on extrait, par ébullition avec 300 cm³ de benzène, une substance qui, puriliée dans l'acide acétique, se montre identique à celle obtenue précédemment (épreuve du mélange). Ce qui reste insoluble dans le benzène est un corps de couleur orangée qui, purifié du chloroforme, fond à 257°-258° (non encore étudié).

Dans les eaux-mères acétiques résultant de la transformation, on peut reconnaître de petites quantités de trinitrobenzaldéhyde libre (épreuve du mélange).

Condensation de la trinitrobenzylidène-aniline avec l'aniline.

On fait une suspension de 1 g. de trinitrobenzylidène-aniliue pure dans 7 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute 2 cm³ d'aniline et on porte la solution à l'ébullition pendant 5 minutes. On refroidit et on filtre la substance jaune qui se dépose. Rᵗ : 0,75 g. Cette substance est identique à celle obtenue précédemment (épreuve du mélange).

Dosage du groupement nitro. — Subst., 0,2150 g.; employé, 61,5 cm³ sol. d'iode; 1 cm³ sol. d'iode corresp., à 0,0179 groupements nitro. Trouvé (pour le poids mol. 379) : 1,94 group. nitro.

Action de l'aniline sur la trinitrobenzylidène-aniline en présence d'iodure de potassium.

On fait une suspension de 1 g. de trinitrobenzylidène-aniline dans 5 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute 2 cm³ d'aniline et 2 g. d'iodure de potassium préalablement dissous dans un centimètre cube d'eau. On fait bouillir pendant 5 minutes, en agitant fréquemment. La solution contient une grande quantité d'iode libre. On refroidit aussitôt et on étend fortement avec de l'eau. On met en évidence la présence de l'iode avec l'amidon.

Remarque. — Si l'on fait la même épreuve dans les mêmes conditions, mais en l'absence de trinitrobenzylidène-aniline, on trouve seulement des traces d'iode qui disparaissent après addition d'un centimètre cube de solution décinormale d'hyposulfite de sodium, tandis que dans la première épreuve il faut ajouter une grande quantité d'hyposulfite (environ 30 cm^3). Un dosage exact de l'iode mis en liberté n'est pourtant pas possible dans ces conditions. Il faut encore signaler qu'en opérant ainsi, le rendement de la substance, identique d'ailleurs à celle obtenue dans les épreuves précédentes, baisse de 50-70 0/0.

Dinitro-4.6-diphényl-1.3-hydroxy-2-dihydrobenzotriazol :
$C^{26}H^{17}O^5N^5$.

$$(NO^2)^2C^6H^2 \lt \begin{matrix} N \diagup C^{10}H^7 \\ > N.OH \\ N \diagdown C^{10}H^7 \end{matrix}$$

On dissout 0,5 g. de trinitrobenzylidène-β-naphtylamine pure dans 15 cm^3 d'acide acétique glacial et on ajoute à la solution bouillante 0,5 g de β-naphtylamine, dissoute préalablement dans 5 cm^3 d'acide acétique. On fait bouillir encore pendant quelques minutes et on refroidit aussitôt. Après une heure de repos, on filtre la substance jaune qui s'est déposée : Rendement : 0,2 g.

Propriétés. — Beaux cristaux jaunes presque purs d'emblée. Purifié du minimum de pyridine, fond à 262°. Insoluble dans l'acide chlorhydrique, même à chaud. Difficilement soluble dans tous les dissolvants ordinaires, sauf l'acétone et la pyridine.

Analyse. — Subst., 0,01060 g. ; N^2 humide, 1,39 cm^3 à 21° et 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 14,68. — Subst., 0,01026 g. ; CO^2, 0,02476 g. ; H^2O, 0,01327 g. — Trouvé : C 0/0, 65,81 ; H 0/0, 3,54. — Calculé pour $C^{26}H^{17}O^5N^5$: C 0/0, 65,14 ; H 0/0, 3,54 ; N 0/0, 14,61.

Transformation de la trinitrobenzal-β-naphtylamine par ébullition dans l'acide acétique.

On fait une suspension de 1,2 g. trinitrobenzal-β-naphtylamine dans 200 cm^3 d'acide acétique glacial et on chauffe la suspension à l'ébullition pendant une demi-heure. Ensuite on filtre à chaud la portion qui est restée insoluble et on purifie séparément 0,2 g. de cette substance dans l'acide acétique. La substance ainsi obtenue est identique à celle décrite plus haut (épreuve du mélange).

Par refroidissement du filtrat, on recueille aussi une grande quantité de la même substance. Par concentration des eaux acétiques se sépare un corps de couleur rouge qui fond à une température très élevée, mais qui n'a pas été encore étudié. En résumé, par cette voie, on obtient, outre le corps indiqué qui est pourtant le produit principal, encore un produit secondaire, ce qui prouve que la transformation du dérivé azométhinique a, au moins partiellement, un caractère plus profond dans certaines conditions.

Dinitro-4.6-ditolyl-1.3-hydroxy-2-dihydrobenzotriazol : $C^{20}H^{17}O^{5}N^{5}$.

$$(NO^2)^2C^6H^2\langle\!\begin{array}{c}N\\N\end{array}\!\rangle N.OH \quad \begin{array}{l}N{-}C^6H^4.CH^3\\N{-}C^6H^4.CH^3\end{array}$$

On dissout 0,5 g. de trinitrobenzylidène-*p*-toluidine pure dans 7 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute 1 g. de *p*-toluidine et on porte à l'ébullition pendant 2 minutes. On refroidit et on filtre la substance jaune qui s'en sépare. Rend[t] : 0,5 g. Purifiée deux fois dans 250 cm³ d'acide acétique, la substance fond à 272°.

Propriétés. — Difficilement soluble dans les solvants organiques usuels. Elle n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique alcoolique, même à chaud.

Analyse. — Subst., 0,0132 g.; CO^2, 0,02244; H^2O, 0,00398 g. — Trouvé : C 0/0, 59,30; H 0/0, 4,28. — Subst., 0,00771 g.; N^2 humide, 1,2 cm³ à 22° et 728 mm. — Trouvé : N 0/0, 17,25. — Calculé pour $C^{20}H^{17}O^{5}N^{5}$: C 0/0. 58,97; H 0/0, 4,17; N 0/0, 17,20.

Action de la p-toluidine sur la trinitrobenzylidèneaniline.

On dissout à chaud 0,5 g. de trinitrobenzylidèneaniline pure dans 5 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute 1 g. de *p*-toluidine, on porte à l'ébullition pendant deux minutes et on filtre la substance jaune qui se sépare de la solution. Rend[t] : 0,5 g. Purifié du benzène, le produit fond à 271-272°.

La substance est identique à celle qu'on obtient par l'action de la *p*-toluidine sur la trinitrobenzylidène-*p*-toluidine (épreuve du mélange).

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 95. — Contributions à l'étude des 2.4.6-trinitrobenzylidène-anilines; par Stefan SECAREANU.

(13.5.1933.)

On démontre que la trinitrobenzylidène-*p*-bromo-aniline et la trinitrobenzylidène-*m* bromo-*p*-toluidine se condensent respectivement avec la *p*-bromaniline et la *m*-bromo-*p*-toluidine pour donner naissance à des produits dont la structure générale probable est celle d'un dinitro-hydroxy-2-dihydro-benzotriazol disubstitué en 1.3 :

$$(NO^2)^2C^6H^2\langle\!\begin{array}{c}N\\N\end{array}\!\rangle N.OH \quad \begin{array}{l}N{-}R.Br\\N{-}R.Br\end{array},$$

où R désigne le reste hydrocarboné de l'amine employée.

Cette réaction est la généralisation du phénomène, déjà signalé dans

le cas des trinitrobenzylidène-aniline, -*p*-toluidine et β-naphtylamine. Ces deux dérivés bromés permettent de confirmer l'hypothèse suivant laquelle, à la place du groupement -CH=NR et d'un groupement ortho-nitro de la base de Schiff initiale, se substituent réellement deux restes de l'amine employée. Cette structure est encore vérifiée par l'existence du produit de réduction du dérivé de l'aniline, qui a été obtenu sous la forme benzoylée et dont la structure correspond à un dérivé tribenzoylé du diamino-4.6-diphényl-1.3-dihydro-benzotriazol :

$$\begin{matrix} C^6H^5.CO.HN \\ C^6H^5.CO.HN \end{matrix} > C^6H^2 < \begin{matrix} N < C^6H^5 \\ \quad > N.CO.C^6H^5 \\ N < C^6H^5 \end{matrix}$$

Dans un travail antérieur (1), j'ai montré que les bases de Schiff du trinitrobenzaldéhyde, se condensent en milieu acétique et à chaud, avec l'aniline, la *p*-toluidine et la β-naphtylamine, pour donner naissance à des substances, dont le premier terme de la série a été considéré (2) comme un stéréoisomère de la trinitrobenzylidène-aniline. Des travaux que j'ai entrepris ultérieurement à ce sujet, il ressort qu'en réalité il ne peut être question d'un stéréoisomère parce que les analyses aussi bien que le comportement chimique de ces produits, ne permettent pas cette supposition.

En me basant sur ces derniers faits et en étudiant les conditions exactes dans lesquelles ces corps prennent naissance, j'ai même indiqué le mécanisme de leur formation ainsi que leur constitution probable.

L'essentiel de ce mécanisme serait d'abord l'élimination du groupement -CH=N-R et d'un groupe nitro en position ortho. A leurs places entreraient deux restes d'aniline pour engendrer dans une première phase, une ortho-diamine disubstituée qui, sous l'action de l'acide nitreux mis en liberté dans ce processus, se transformerait ultérieurement en une nitrosamine (I) ou, ce qui semble le plus probable, en un dinitro-oxy-dihydro-benzotriazol disubstitué (II) :

(I) NH—R ; NO^2— ; —N—R ; NO ; NO

(II) NO^2 ; N—R ; N.OH ; N—R ; NO^2

R désignant le reste hydrocarboné de l'aniline employée.

La constitution de ces substances a pourtant besoin d'être vérifiée encore par d'autres moyens et ce mémoire a précisément pour but d'exposer quelques nouveaux faits expérimentaux relatifs à ce sujet.

Il fallait d'abord chercher si cette condensation des trinitroben-

(1) Voir ce *Bulletin*, p. 1016.
(2) Lowy et Balz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 341.

zylidène-anilines a lieu aussi dans d'autres cas similaires et de vérifier si les corps qui en résultent sont stables vis-à-vis de l'acide chlorhydrique alcoolique, ce qui est bien la caractéristique de cette nouvelle classe de substances. Or, l'expérience a montré que la trinitrobenzylidène-*p*-bromaniline (III) et la trinitrobenzylidène-*m*-bromo-*p*-toluidine (IV):

(III) $(NO^2)^3C^6H^2.CH{=}N.C^6H^4.Br$ (IV) $(NO^2)^3C^6H^2.CH{=}N.C^6H^3.Br.CH^3$

se condensent respectivement avec la *p*-bromaniline et la *m*-bromo-*p*-toluidine d'une manière analogue, ce qui fait déjà prévoir que la généralité de cette réaction est assez étendue.

Dans ce but il suffit de faire bouillir les solutions acétiques de ces bases de Schiff, préparées par une méthode que j'ai déjà indiquée (3), en présence d'un excès de la bromaniline correspondante, pour obtenir en quelques minutes des substances cristallisées, qui se déposent complètement à froid. Ces substances ne sont pas hydrolysables par l'acide chlorhydrique alcoolique même à chaud et montrent à tous points de vue, le même comportement chimique que les dérivés analogues de l'aniline, de la β-naphtylamine ou de la *p*-toluidine. De plus, les formules brutes qui ressortent des analyses sont les mêmes que celles attribuées aux autres termes de la série. La constitution de ces nouvelles substances serait donc la suivante :

NO^2, NO^2, N—$C^6H^3Br.CH^3$, N.OH, N—$C^6H^3Br.CH^3$

Dinitro-4.6-hydroxy-2-bis(bromotoluyl) 1.3-dihydrobenzotriazol.

NO^2, NO^2, N—$C^6H^4.Br$, N.OH, N—$C^6H^4.Br$

Dinitro-4.6-hydroxy-2-bis(bromophényl) 1.3-dihydrobenzotriazol.

Je crois donc, qu'au moins en ce qui concerne la formule brute de ce type de substance, il ne peut subsister en ce moment aucune incertitude. Mais la synthèse de ces dérivés bromés offre encore un autre intérêt. En effet, la structure que j'ai proposée pour ces dérivés du trinitrobenzaldéhyde, est basée sur l'hypothèse que deux restes d'amine remplacent deux groupements du noyau de l'aldéhyde, à savoir le groupement azométhine et une fonction ortho-nitro. Or, les analyses centésimales mises à part, il n'existait aucune autre preuve expérimentale qui puisse démontrer que cette substitution est bien réelle. Mais la condensation de ces dérivés azométhiniques bromés avec les bromanilines fournissant des produits également bromés, qui par la constitution sont analogues à ceux déjà décrits, on reconnaît facilement que ceux-ci peuvent donner à ce sujet des indications précieuses. C'est surtout dans ce but que j'ai étudié ces cas particuliers. Les analyses de ces substances halogénées montrent en effet que le pourcentage du brome corres-

(3) SECAREANU, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 591-596.

pond parfaitement avec la structure déjà indiquée ou en d'autres termes, que leur poids moléculaire, calculé en s'appuyant sur la teneur en brome, s'accorde complètement avec ces formules de constitution. On trouve p. ex. pour le dérivé de la trinitrobenzal-bromo-toluidine le poids moléculaire 556, valeur très rapprochée de celle qu'on calcule d'après la formule brute indiquée (565).

Mais pour éclaircir complètement ce côté du problème il fallait, bien entendu, déterminer ce poids moléculaire aussi par une voie purement physique.

Ici, je me suis heurté à la grande difficulté que présentent ces substances à se dissoudre dans les dissolvants appropriés à la cryoscopie. J'ai surmonté ces difficultés en appliquant l'excellente micro-méthode de Rast (4), qui emploie le camphre comme dissolvant. Dans ce cas cette méthode est particulièrement indiquée à cause du fait que la solubilité des substances ci-dessus dans le camphre, est parfaite. Le poids moléculaire trouvé à l'aide de cette micro-méthode pour le dérivé bromo-toluidinique est 560.

On voit donc que le poids moléculaire de cette substance, déterminé par deux voies essentiellement différentes, a presque la même valeur et la différence de ces deux déterminations est de l'ordre des erreurs expérimentales admises.

Ces faits montrent que dans la molécule des substances résultant de la condensation des trinitrobenzylidèneanilines avec les anilines correspondantes apparaissent invariablement deux restes de l'amine employée. Ces restes ne peuvent être greffés que sur le noyau trinitré de la base de Schiff initiale. En considérant aussi les analyses centésimales, il faut en conclure que la genèse de ces produits ne peut s'accomplir que par l'élimination du groupement nitro aussi bien que du radical -CH=N-R, de sorte que l'expérience vient confirmer pleinement cette supposition initiale. Je crois donc que ce côté du problème peut être considéré maintenant comme résolu.

Bien que la disparition du groupement azométhinique d'un noyau benzénique trinitré, en milieu acétique, mérite une discussion plus ample, je me bornerai dans ce mémoire à exposer seulement encore quelques nouvelles données expérimentales qui ne manquent pas d'intérêt. Quant aux considérations théoriques relatives aux phénomènes de substitution mentionnés, elles feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

Pour le moment rappelons qu'en ce qui concerne la structure de ces substances il y a à choisir entre deux suppositions, à savoir la formation d'une nitrosamine (I) et la formation d'un dérivé dihydrotriazolique (II). Dans un mémoire antérieur (*loc. cit.*) j'ai indiqué les motifs qui plaident pour un dihydrotriazol et non pour une nitrosamine. Parmi ces motifs le plus important est la stabilité de ce type de substances vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, phénomène qu'on ne saurait envisager si on admet l'existence d'une nitrosamine. Pourtant afin de trancher définitivement cette question, il m'a semblé utile d'étudier les produits de réduction du

(4) Modifiée par Pregl.

dérivé qu'on obtient par condensation de la trinitrobenzylidène-aniline avec l'aniline, c'est-à-dire du premier terme de la série.

On pouvait théoriquement s'attendre à ce que, par réduction énergique de la nitrosamine, on obtienne la triamino-2.4.6-diphénylamine (V) tandis que s'il existait un dinitro-oxy-diphényl-dihydrobenzotriazol, le produit de réduction de celui-ci devrait être le diamino-4.6-diphényl-1.3-dihydrobenzotriazol (VI) :

(V) $NH.C^6H^5$; H^2N— ; —NH^2 ; NH^2

(VI) H^2N— ; N ; C^6H^5 ; N.H ; N ; C^6H^3 ; NH^2

Mais comme l'obtention de ces dérivés aminés offre généralement de sérieuses difficultés à cause de la facile altération à l'air, j'ai songé à les obtenir tout au moins sous forme de leurs dérivés benzoylés sans isoler, dans une première phase, le produit de réduction. Si la substance nitrée est une nitrosamine on devait alors s'attendre au dérivé tribenzoylé de la triaminodiphénylamine. Au contraire, si la substance initiale est un dérivé dihydrotriazolique, on aurait par réduction (*a priori* on ne peut le préciser) deux dérivés benzoylés possibles à savoir un dérivé di- ou un dérivé tribenzoylé (VII et VIII) (5). :

(VII) $C^6H^5.CO.NH$— ; N ; C^6H^5 ; N.H ; N ; C^6H^5 ; $C^6H^5.CO.NH$

(VIII) $C^6H^5.CO.NH$— ; N ; C^6H^5 ; $N.CO.C^6H^5$; N ; C^6H^5 ; $C^6H^5.CO.NH$

Pour la réduction on a employé l'hydrosulfite de sodium en solution hydro-alcoolique. A la fin de cette opération on obtient le dérivé benzoylé, en ajoutant à la solution jaunâtre du chlorure de benzoyle sans employer des alcalis, comme on le fait ordinairement. Ce dérivé benzoylé est une substance incolore, cristallisée sous forme de fines aiguilles, qui fondent à 239-241° ; abandonné à l'air il a une tendance à devenir peu à peu grisâtre, très probablement à cause d'un processus d'oxydation lente.

En tenant compte des analyses, cette substance correspond au dérivé tribenzoylé du diamino-diphényl-dihydrobenzotriazol (VIII) et

(5) Il est à remarquer que si l'on obtient un dérivé dibenzoylé, on ne peut pas faire assez bien la distinction entre celui-ci et le dérivé tribenzoylé de la triaminodiphénylamine, parce que les données centésimales du premier et du deuxième sont respectivement : N 0/0, 13,70; C 0/0, 75.15 ; H 0/0, 4,89 et N 0/0, 10,65; C 0/0, 75,29 ; H 0/0, 4,94 de sorte qu'en tenant compte aussi de l'instabilité si marquée des substances polyaminées, on aurait encore une cause d'erreur.

non à son dérivé dibenzoylé (VII). Cela devrait prouver que dans ces conditions l'atome d'hydrogène imidique du dihydrobenzotriazol, est capable de fournir un dérivé benzoylé.

Bien que cette opération ait été répétée plusieurs fois et que dans tous les cas on ait isolé toujours le même produit, en raison de la difficulté qu'offrent les dérivés polyaminés à cause de leur facile oxydation à l'air, ces faits ont besoin d'être encore vérifiés par d'autres voies, de sorte que je reviendrai prochainement sur cette question.

Enfin pour terminer, il faut ajouter que j'ai réduit, exactement dans les mêmes conditions, aussi la trinitro-2.4.6-diphénylamine, dans le but de comparer le dérivé tribenzoylé correspondant à celui obtenu précédemment.

Dans ce cas on isole deux substances, à savoir un corps amorphe qui ne fond pas même à 310° et un autre corps cristallisé qui fond à 262°. Le premier paraît être un produit secondaire tandis que la seconde substance est le produit principal de la réaction. J'ai étudié seulement cette dernière substance, car d'après les analyses, c'est elle qui correspond au dérivé tribenzoylé de la triaminodiphénylamine. C'est un corps incolore, finement cristallisé en aiguilles et difficilement soluble dans l'alcool à froid. Par la benzoylation de la triamino-2.4.6-diphénylamine on obtient donc des produits qui diffèrent nettement du dérivé tribenzoylé correspondant au diamino-diphényl-dihydrobenzotriazol (VIII).

Ce fait montre sans ambiguité, que les substances qu'on obtient par la condensation des trinitrobenzylidène-anilines avec les anilines, ne peuvent avoir ni la constitution d'une nitrosamine ni celle d'un dérivé azoxy. La seule structure probable reste donc celle déjà indiquée ci-dessus, c'est-à-dire la structure des dinitro-4.6-hydroxy-2-diaryl-1.3-dihydrobenzotriazols.

De nouvelles recherches sont en cours.

Partie expérimentale.

Trinitro-2.4.6-benzylidène-m-bromo-p-toluidine : $C^{14}H^9O^6N^4Br$.

$$(NO^2)^3C^6H^2.CH{=}N.C^6H^3Br.CH^3$$

On dissout à chaud 1 g. de trinitrobenzaldéhyde dans 10 cm³ d'acide acétique glacial et on ajoute à la solution froide un petit excès de *m*-bromo-*p*-toluidine. Après quelques minutes la solution devient trouble et il se dépose aussitôt une masse de cristaux de couleur jaune, qu'on filtre après une demi-heure. Rendement 1,3 g. On la fait cristalliser ensuite dans la quantité nécessaire de benzène, F. 209°.

Propriétés. Aiguilles jaunes. Par ébullition avec de l'acide chlorhydrique alcoolique, la substance se scinde en ses composants.

Analyse. — Subst., 0,00786 g.; N^2 humide, 0,98 cm³ à 21° et 724 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,79. — Calculé pour $C^{14}H^9O^6N^4Br$: N 0/0, 13,70.

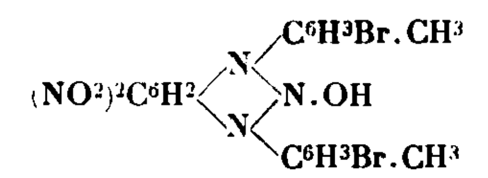
Trinitro-2.4.6-benzylidène-bromo-4-aniline $C^{13}H^{7}O^{6}N^{4}Br$.

$(NO^2)^3C^6H^2.CH{=}N.C^6H^4.Br$

On l'obtient de la même manière en employant p. ex. 2 g. de trinitroaldéhyde dans 10 cm³ d'acide acétique et 2 g. de *p*-bromaniliue, dissous dans 10 cm³ d'acide acétique. Rendement 2,8 g. On puriile le produit dans 700 cm³ d'alcool. Scindable dans ses composants F. 184°.

Analyse. — Subst., 0,00627 g.; N² humide 0,797 cm³ à 21° sous 730 mm. — Trouvé : N 0/0 14,17. — Calculé pour $C^{13}H^{7}O^{6}N^{4}Br$: N 0/0, 14,18.

Dinitro-4.6-hydroxy-2-bis-(bromo-toluyl)-1.3-dihydrobenzotriazol : $C^{20}H^{15}O^{5}N^{5}Br^{2}$.



On dissout à chaud 0,5 g. de trinitrobenzylidène-bromotoluidine dans quelques centimètres cubes d'acide acétique glacial, on ajonte 2 g. de *m*-bromo-*p*-toluidine, on refroidit et on filtre après une demi-heure la substance cristalline qui se dépose.

On la purifie une fois dans 450 cm³ d'acide acétique et ensuite dans la quantité minima d'acétone.

Propriétés. Cristaux de couleur orangée, difficilement solubles dans l'alcool. Non hydrolysable par l'acide chlorhydrique alcoolique, F. 298°.

Analyse. — Subst., 0,005816 g.; CO², 0,009035 g.; H²O, 0,00127 g. — Trouvé : C 0/0, 42,37; H 0/0, 2,42. — Subst., 0,008385 g.; N² humide, 0,936 cm³ à 23° sous 727 mm. — Trouvé N 0/0, 12,32. — Subst., 0,003844 g.: BrAg, 0,002600 g. — Trouvé Br 0/0, 28,78. — *Poids moléculaire.* — Subst., 0.000178 g.; camphre, 0,00210 g. ; — (Δ_1, 5,5° et Δ_2 6°) $\Delta = 5{,}75$. — Trouvé : P. M. 560. — Calculé pour $C^{20}H^{15}O^{5}N^{5}Br^{2}$: C 0/0, 42,48; H 0/0, 2,65 ; N 0/0, 12,39; Br 0/0, 28,32; P. M. 565.

Dinitro-4.6-hydroxy-2-bis-(bromophényl)-1.3-dihydrobenzotriazol. $C^{18}H^{11}O^{5}N^{5}Br^{2}$.

```
              ╱C⁶H⁴.Br
            N╱
(NO²)²C⁶H²╱   ╲N.OH
          ╲N╱
              ╲C⁶H⁴.Br
```

On dissout à chaud 0,5 g. de trinitrobenzylidène-*p*-bromaniline dans 8 cm³ d'acide acétique et on ajoute 2 g. de bromaniline dans 2 cm³ d'acide acétique. On fait bouillir ensuite pendant 8 minutes. On refroidit sous un courant d'eau, on filtre après une demi-heure, on lave sur le filtre avec un peu d'acide acétique et on cristallise deux fois dans une quantité minime d'acétone.

Propriétés. Cristaux jaunes, un peu rosés; difficilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique à froid. Stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. La substance fond à 281°.

Analyse. — Subst., 0,004800 g.; CO^2, 0,007040 g.; H^2O, 0,001145 g. — Trouvé : C 0/0, 40,00; H 0/0, 2,65. — Subst., 0,01011 g.; N^2 humide 1,2 cm³ à 22° sous 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,24. — Subst., 0,004378 g.; BrAg, 0,003028 g. — Trouvé : Br 0/0 29,43. — Calculé pour $C^{18}H^{11}O^5N^5Br^2$: C 0/0, 40,02; H 0/0, 2,04; N 0/0, 13,04 ; Br 0/0, 29,30.

Réduction du dinitro-4.6-hydroxy-2-diphényl-1.3-dihydrobenzo-triazol et benzoylation de son dérivé aminé.

On fait bouillir 2 g. de produit nitré dans 40 cm³ d'alcool et on ajoute à cette solution chaude, 10 g. d'hydrosulfite de sodium préalablement dissous dans 60 cm³ d'eau. La substance ne tarde pas à se dissoudre complètement de sorte qu'on obtient une solution jaune claire. On chauffe au réfrigérant pendant une heure, on laisse ensuite refroidir et on filtre, après 24 heures, l'hydrosulfite qui s'est déposé. On chasse l'alcool dans le vide et on filtre la solution aqueuse obtenue, en négligeant une petite quantité de substance qui éventuellement s'est séparée. Cette liqueur donne intensivement la réaction des isonitriles.

A ce moment on ajoute à la solution claire, ainsi obtenue, environ 10 cm³ de chlorure de benzoyle, on agite énergiquement pendant un quart d'heure et on filtre après quelque temps la substance qui s'est abondamment déposée. On l'abandonne à l'air pour se dessécher et on la fait bouillir deux fois avec de la benzine (Eb. : 70-100°) afin d'enlever l'acide benzoïque qui se trouve mélangé à la substance. De cette manière on obtient un produit solide souillé aussi de taches visqueuses, insoluble dans la benzine. La substance a la couleur brunâtre. On l'extrait deux fois avec du benzène à chaud et on réduit la solution benzénique à petit volume. En refroidissant cette solution concentrée, on obtient environ 0,5 g. de substance cristalline et incolore, qu'on purifie 2-3 fois dans l'alcool et ensuite deux fois dans du xylène. F. 236-240°. Abandonnée à l'air, la substance devient peu à peu gris sable. On la fait sécher dans le vide à 100°.

Analyse. — Subst., 0,005515 g.; CO^2, 0,01538 g.; H^2O, 0,00259 g. — Trouvé : C 0/0, 76,05; H 0/0, 5,21. — Subst., 0,00758 g.; N^2 humide, 0,676 cm³ à 20° sous 730 mm. — Trouvé : N 0/0, 10,45. — Calculé pour $C^{39}H^{29}O^3N^5$: C 0/0, 76,10; H 0/0, 4,71 ; N 0/0, 11,38.

Réduction de la trinitro-2.4-6-diphénylamine et benzoylation de la triamino-2.4.6-diphénylamine.

On chauffe à l'ébullition 2 g. de trinitro-diphénylamine dans 50 cm³ d'alcool et on ajoute à la solution chaude 16 g. d'hydrosulfite de sodium dans 60 cm³ d'eau. On continue le chauffage au réfrigérant encore pendant une heure, on additionne la solution refroidie avec 100 cm³ d'alcool afin de précipiter l'excès de sel

minéral et on filtre, le lendemain, les cristaux anorganiques qui se sont déposés. On chasse complètement l'alcool dans le vide, ajoute à la solution jaune claire 10 cm^3 de chlorure de benzoyle et on agite énergiquement encore quelque temps. Après une demi-heure on filtre la substance cristalline qui s'est séparée, dessèche dans le vide pendant deux jours et on extrait à chaud le produit sec, deux fois, avec de la benzine. Ce qui reste insoluble dans ce dissolvant est une substance jaunâtre, qu'on dessèche à 100°. Rendement 1,2 g.

On fait bouillir cette substance avec 50 cm^3 de benzène qui enlève un produit secondaire amorphe et on dissout le reste dans la quantité nécessaire d'alcool, on refroidit et on filtre, après quatre heures, une autre portion de substance, également amorphe, qui ne fond pas même à 310°. Ce produit, d'ailleurs peu abondant, paraît être un produit secondaire; on le néglige. On réduit ensuite cette dernière solution alcoolique à petit volume et le lendemain on filtre la masse cristalline déposée. On purifie ces cristaux légèrement crème, encore une fois dans l'alcool, en ayant soin d'éliminer les premières portions qui s'en séparent. Enfin, une dernière cristallisation dans l'alcool, conduit à une substance incolore qui fond à 262°.

Analyse. — Subst., 0.00559 g.: CO^2, 0.01513 g.; H^2O, 0,00239 g. — Trouvé : C 0/0, 73,81; H 0/0, 4,75. — Subst., 0,00703 g.; N^2 humide. 0,637 cm^3 à 20° sous 725 mm. — Trouvé : N 0/0, 10,07. — Calculé pour $C^{33}H^{26}O^3N^4$: C 0/0, 75,29; H 0/0, 4,94; N 0/0, 10,65.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 96. — Le dosage du chrome par la méthode mercurimétrique par Al. IONESCO-MATIU et S. HERSCOVICI

(4.5.1933.)

La méthode mercurimétrique a été appliquée avec succès pour le dosage de l'alun de chrome, des chromates et des bichromates. On a obtenu des résultats aussi bons que par les méthodes classiques.

Introduction.

La mercurimétrie étant une méthode générale de dosage pour tous les produits aptes à réagir avec le mercure, nous avons cru utile de l'appliquer au dosage du chrome.

On sait en effet que l'ion chrome, quand il se trouve à l'état d'anion, comme c'est le cas pour ses sels: chromates et bichromates, précipite quantitativement avec l'ion mercureux à l'état de chromate mercureux:

$$CrO^4K^2 + (NO^3)^2Hg^2 = CrO^4Hg^2 + 2NO^3K$$
$$Cr^2O^7K^2 + 2(NO^3)^2Hg^2 + H^2O = 2CrO^4Hg^2 + 2NO^3H + 2NO^3K$$

C'est d'ailleurs le procédé gravimétrique classique de dosage

de ces sels, qui, par calcination du précipité obtenu, donnent le sesquioxyde de chrome:

$$2CrO^4Hg^2 = Cr^2O^3 + 4Hg + 5/2\,O^2$$

Ce procédé classique est applicable à condition que la solution ne contienne pas de chlorures ou de trop grandes quantités d'acide sulfurique.

Rappelons que l'anion chrome peut être dosé encore, par voie gravimétrique, à l'état de chromate de baryum, et, volumétriquement, par iodométrie, en sachant que les anions CrO^{4--} et Cr^2O^{7--} se transforment quantitativement en cations Cr^{+++}, en présence d'une solution d'iodure de potassium, acidulée par l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté d'une quantité équivalente d'iode qui peut être dosé à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite.

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} CrO^4K^2 + (CH^3COO)^2Ba = CrO^4Ba + 2CH^3.COOK \\ Cr^2O^7K^2 + 2(CH^3COO)^2Ba + H^2O = 2CrO^4Ba + \\ \quad 2CH^3.COOK + 2CH^3.COOH \end{cases}$$

$$\text{(II)}\quad \begin{cases} 2CrO^4K^2 + 6IK + 16ClH = 3I^2 + 2Cl^3Cr + 10ClK + 8H^2O \\ Cr^2O^7K^2 + 6IK + 14ClH = 3I^2 + 2Cl^3Cr + 8ClK + 7H^2O \end{cases}$$

$$I^2 + 2S^2O^3Na^2 = 2INa + S^4O^6Na^2$$

$$1\ cm^3\ S^2O^3Na^2\ n/10 = 0{,}012692 \text{ d'iode}$$

$$CrO^4K^2 = 0{,}0049036\ Cr^2O^7K^2$$

Nous nous sommes servis de cette dernière méthode volumétrique pour établir le titre de nos sels de chrome.

Rappelons aussi que, pour le cation chrome, les traités classiques ne prévoient pas une méthode de dosage volumétrique, ce cation ne précipitant pas de la même manière que son anion.

Application de la méthode mercurimétrique.

Le principe de dosage volumétrique de la méthode mercurimétrique, appliqué avec succès, par nous et nos collaborateurs, à de nombreux produits (1), a été appliqué intégralement aussi pour le dosage des sels de chrome; c'est-à-dire précipitation de ces ions par l'ion mercureux, séparation du précipité par centrifugation, dissolution du précipité à l'état de sulfate de mercure et dosage de l'ion mercure, après sa précipitation à l'état de nitroprussiate, par une solution titrée de chlorure de sodium. D'après la quantité de mercure trouvée, on déduit le pourcentage en sel de chrome à l'aide des équations chimiques de précipitation et des facteurs d'équivalence, établis par nous pour chaque produit.

Ces dosages peuvent être effectués aussi par la méthode indirecte,

(1) Compte rendu du Congrès de Chimie Industrielle, 1926, 1930, 1931, 1932 ; *Annal. Scient. Univ. Iassy*, 1926, t. 14, p. 533 ; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, juillet 1926, N° 7 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1932 (4), t. 51, p. 769; *J. Pharm. et Chim.*, 1728 (8), 258; 1929 (9) 570 1931 (13), 12.

c'est-à-dire en dosant l'ion mercure resté en solution après la précipitation de l'ion chrome.

La technique du dosage sera décrite, en détail, pour chaque produit : chromate, bichromate et alun de chrome.

Réactifs nécessaires.

Pour faire ces dosages, nous avons besoin :

1° Solution de nitrate mercureux, préparée par la dissolution de 5 g. nitrate mercureux dans 15 gouttes acide nitrique et assez d'eau distillée pour compléter le volume à 100 cm³;

2° Solutions titrées de sels de chrome.

3° Solution de nitroprussiate de sodium à 10 0/0.

4° Solution de permanganate de potassium à 2 0/0.

5° Solution titrée de chlorure de sodium *n*/10.

Partie expérimentale.

1. — *Dosage du chromate de potassium.*

Nous avons préparé d'abord une solution de chromate de potassium purifié par recristallisation, dont le titre a été établi ensuite par le procédé iodométrique (2), de manière à avoir une solution *n*/3. Donc 1 cm³ solution $CrO^4K^2 = 0$ g. 021579 CrO^4K^2.

Avec cette solution titrée de chromate, nous avons fait les essais de dosage par la méthode mercurimétrique. De tous les sels de mercure essayés, seul le nitrate mercureux nons a donné des résultats satisfaisants. Ce réactif, à la concentration de 5 0/0 précipite, à froid, quantitativement, l'anion chrome sous forme d'un précipité rouge foncé.

Voici la technique suivie pour faire ce dosage : nous avons pris de la solution titrée de chromate directement dans un tube de centrifugeur, en quantités croissantes de 0,3 à 4 cm³, auxquelles nous avons ajouté de 5 à 12 cm³ de la solution de nitrate mercureux. Il se produit immédiatement un précipité rouge-brun, que l'on rassemble par centrifugation ; la pellicule qui se forme à la surface du liquide et sur les parois du tube, et qui reste adhérente après centrifugation, est insignifiante comme perte. On décante le liquide clair et incolore, on lave bien le précipité à 3 reprises, à l'eau jdistillée en centrifugeant chaque fois. Le précipité, qui est devenu aune brun, est dissous directement dans ce tube, à froid, au moyen de 1 à 4 cm³ d'acide nitrique.

La solution jaune claire obtenue est transvasée dans un Erlenmeyer et le tube bien lavé à l'eau distillée. On ajoute ensuite 2 à 8 cm³ SO^4H^2 et après refroidissement on complète le volume à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

On ajoute quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium à 2 0/0, afin que le liquide reste légèrement rose, et on

(2) F. P. Treadwell, *Chimie analytique quant.*, 3ᵉ éd., 1920, p. 619.

précipite l'ion mercurique par 15 à 20 gouttes de solution de nitroprussiate de sodium ; il se forme immédiatement un trouble laiteux. Le titrage de l'ion mercurique se fait à l'aide de la solution titrée de chlorure de sodium, ajoutée goutte par goutte à l'aide d'une microburette, la fin de la réaction étant marquée par la disparition complète du trouble.

De la quantité de solution de chlorure employée, on déduit la quantité de chromate, selon les équations de précipitation, ce qui nous a permis de calculer aussi le facteur théorique d'équivalence et de le comparer au facteur pratique.

Selon la formule classique de précipitation :

$$CrO^4K^2 + (NO^3)^2Hg^2 = CrO^4Hg^2 + 2NO^3K$$

le coefficient théorique pour le chromate neutre de mercure serait

$$1\ cm^3\ ClNa\ n/10 = 0,004875\ CrO^4K^2$$

et pour le chromate basique 0,003675.

Le coefficient pratique trouvé par nous est de :

$$1\ cm^3\ ClNa\ n/10 = 0,004481\ CrO^4K^2$$

Le coefficient pratique, qui se place entre les deux théoriques, neutre et basique, montre que notre précipité est un mélange des deux, mais en proportion toujours identique, de sorte que les résultats de dosage ne sont pas influencés.

Voici les résultats d'une série d'expériences.

Sol. de CrO^4K^2 $n/3$ 1 cm³ = 0,021579 CrO^4K^2	Sol. de $(NO^3)^2Hg^2$ 5 0/0	cm³ ClNa $n/10$ 1 cm³ = 0,004481 CrO^4K^2	CrO^4K^2 trouvé	
			en sol.	0/0
0,3 cm³ = 0,0064737	3 cm³	1,44 cm³	0,00645264	99,6
0,6 = 0,0120474	5	2,90	0,012049	100,0
1,0 = 0,021570	12	4,84	0,021688	100,4
2,0 = 0,043058	12	9,66	0,043286	100,2
3,0 = 0,064737	12	14,50	0,06497	100,3
4,0 = 0,086316	12	19,32	0,08657	100,2

Les résultats obtenus sont très bons et comparables à ceux obtenus par la méthode classique.

2. — *Le bichromate de potassium.*

Pour faire le dosage du bichromate de potassium par la méthode mercurimétrique, nous nous sommes servis d'une solution étalon, dont le sel a été purifié par recristallisation.

Le titre de cette solutiou a été établi par la méthode classique iodométrique.

Nous avons travaillé avec une solution de $Cr^2O^7K^2$ $n/2$; donc :

$$1\ cm^3 = 0,024517\ Cr^2O^7K^2$$

Les essais de dosage ont été faits de la même manière que pour le chromate.

La technique de précipitation, de centrifugation, de redissolution et de titrage, a été la même que celle décrite à l'occasion du chromate.

Les facteurs d'équivalence théorique ont été établis selon l'équation de précipitation :

$$Cr^2O^7K^2 + 2(NO^3)^2Hg^2 + H^2O = 2CrO^4Hg^2 + 2NO^3K + 2NO^3H$$

Donc : 1 cm^3 ClNa $n/10 = 0,003719$ pour le sel neutre
1 cm^3 ClNa $n/10 = 0,002784$ pour le sel basique

Le facteur d'équivalence pratique a été trouvé de
1 cm^3 ClNa $n/10 = 0,003395$ $Cr^2O^7K^2$

Donc le coefficient pratique s'intercale, comme pour le chromate, entre les deux coefficients théoriques, qui peuvent correspondre aux sels neutre ou basique.

Voici les résultats d'une série de dosage pour le bichromate de potassium :

Sol. de $Cr^2O^7K^2$ $n/10$ 1 cm^3 = 0,024517	Sol. de $(NO^3)^2Hg^2$ 50/0	cm^3 ClNa $n/10$ 1 cm^3 = 0,003395 $Cr^2O^7K^2$	$Cr^2O^7K^2$ trouvé en sol.	0/0
0,2 cm^3 = 0,0049034	5 cm^3	1,44 cm^3	0,004888	99.7
0,3 = 0,0073551	5	2,16	0,0073332	99.7
0,5 = 0,0122585	12	3,62	0,0122899	100.1
1,0 = 0,024517	12	7,22	0,024511	100.0
1,5 = 0,0367755	12	10,82	0,036739	100.1
3,0 = 0,049034	12	14.44	0,049023	100.0

On obtient donc pour le bichromate des résultats aussi satisfaisants que pour le chromate.

3. — *L'alun de chrome.*

On sait que, parmi les sels de chrome, ceux qui correspondent aux sesquioxydes jouent un rôle analytique spécial, l'ion chrome se comportant dans ce cas comme un cation, Cr^{+++}, qui ne précipite plus avec les sels de mercure.

Parmi ces sels, l'alun de chrome est le plus important pour la pratique ; c'est à lui donc que nous nous sommes adressés, en vue d'établir son dosage par notre méthode mercarimétrique.

Rappelons que, couramment, le dosage de ce cation Cr^{+++} se fait gravimétriquement, par sa précipitation (3) à l'état de hydrate d'oxyde de chrome, soit à chaud avec de l'ammoniaque ou du nitrite d'ammonium, soit à froid avec une solution d'iodure et d'iodate de potassium :

$$Cr^{+++} + 3HONH^4 = (HO)^3Cr + 3NH^{4+}$$

$$2Cr^{+++} + 6NO^2NH^4 + 6H^2O = 2(HO)^3Cr + 3NO + 3NO^2 + 3H^2O + 6NH^{4+}$$

$$2Cr^{+++} + 5IK + IO^3K + 6H^2O = (HO)^3 Cr + 3I^2 + 3H^2O + 6K^+$$

Le précipité d'oxyde de chrome, par calcination, donne le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, P. M.=152, qui contient 68,42 0/0 de chrome, d'où on déduit le pourcentage en sels de chrome :

$$2(HO)^3Cr = Cr^2O^3 + 3H^2O$$

(3) F. P. TREADWELL, *Chimie analytique*, 3e éd., 1920, p. 100.

Les traités classiques ne prévoient pas une méthode de dosage volumétrique pour ce cation chrome.

Ce cation ne précipitant pas par l'ion mercureux, pour arriver à un dosage de ce cation par la méthode mercurimétrique, il faut le transformer en anion.

On sait que cette transformation peut s'effectuer facilement par oxydation en milieu alcalin, ce que nous avons essayé de réaliser.

Voici la technique à laquelle nous nous sommes arrêtés, et qui nous a donné de très bons résultats:

Le cation chrome, de n'importe quel sel, est précipité de sa solution par une solution d'ammoniaque, selon la technique classique.

Le précipité d'hydroxyde chromique obtenu est traité par de l'eau oxygénée, en milieu alcalin; le chrome passe totalement à l'état de chromate, et la couleur du liquide passe du vert au jaune.

$$Cr^{+++} + 3HONH^4 = (HO)^3Cr + 3NH^{4+}$$
$$2(HO)^3Cr + 3H^2O^2 + 4HOK = 2CrO^4K^2 + 8H^2O$$

A ce moment, nous nous trouvons dans le cas général de dosage des chromates, qui précipitent intégralement par l'ion mercureux.

Nous avons fait nos essais avec une solution d'alun de chrome, sel purifié par recristallisation. En partant d'une solution d'alun de chrome dont le titre (2 0/0) a été déterminé par la méthode classique, nous avons fait nos essais de dosage par la méthode mercurimétrique, comme suit :

Nous avoas pris des quantités croissantes de notre solution d'alun de chrome (de 1 à 4 cm³) auxquelles nous avons ajouté directement, dans un tube de centrifugeur, 1 à 4 cm³ de nitrite d'ammonium à 20 0/0 ; on chauffe le mélange au bain-marie et on fait la précipitation de l'anion chrome par de l'ammoniaque en faible excès.

Il se produit immédiatement un précipité bleu-grisâtre ; on continue le chauffage au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniac. Le précipité est recueilli par centrifugation, bien lavé avec une solution chaude de nitrite d'ammonium à 10 0/0 et ensuite à l'eau distillée ; le précipité est traité par 5 à 10 gouttes de solution d'hydroxyde de potassium et 1 à 2 cm³ d'eau oxygénée à 10 volumes. On maintient le tout au B.-M. jusqu'à dissolution du précipité et décomposition complète de l'eau oxygénée (1/4 heure).

Après refroidissement, on neutralise l'excès d'alcali avec de l'acide nitrique, en présence d'une goutte de solution de phtaléine du phénol. La solution jaune obtenue contient tout le chrome à l'état de chromate de potassium, dont le dosage peut être effectué selon la technique mentionnée plus haut.

A l'aide des équations chimiques et des facteurs d'équivalence pratiques établis par nous, on déduit le pourcentage en alun en sachant que :

$$1\ cm^3\ ClNa\ n/10 = 0{,}004481\ CrO^4K^2 = 0{,}004753\ Cr^2O^3 = 0{,}0011523\ (SO^4)^3Cr^2.SO^4K^2.24H^2O$$

Voici les résultats d'une série de dosage pour l'alun de chrome :

Sol. à 2 0/0 de $(SO^4)^3Cr^2.SO^4K^2$ 24 H^2O	Sol. de $(NO^3)Hg^2$ à 5 0/0	cm³ ClNa $n/10$ 1 cm³ = 0,0011523 g. alun	$(SO^4)^3Cr^2.SO^4K^2$ 24 H^2O trouvé en solution	0/0
1 cm³ = 0,02	5 cm³	1,74 cm³	0,020050	100,25
2 = 0,04	5	3,46	0,039869	99,67
3 = 0,06	8	5,20	0,059919	99,86
4 = 0,08	8	6,94	0,079969	99,96

On voit que les résultats obtenus sont très bons.

II. — Dosage indirect du chrome.

Pour le dosage de l'ion chrome, on peut employer aussi avec succès la technique indirecte, c'est-à-dire doser l'excès de nitrate mercureux resté en solution. Voici la technique suivie :

On titre d'abord le nitrate mercureux de la manière suivante : on prend 1 cm³ de ce réactif, dans un Erlenmeyer, et on ajoute 5 cm³ SO^4H^2. Par agitation et chauffage modéré, on favorise la dissolution du précipité blanc de sulfate basique de mercure ; après refroidissement, on ajoute 100 cm³ d'eau distillée et quelques gouttes de solution permanganique, jusqu'à persistance de la couleur rose, et ensuite 20 gouttes du réactif nitroprussique.

On titre l'ion mercure avec la solution de ClNa $n/10$, ajoutée goutte à goutte jusqu'à clarification du liquide.

On note le nombre de cm³ de solution de chlorure employée, qui, dans notre cas a été de 3,18.

On procède ensuite au dosage du sel de chrome, selon la technique indiquée, avec la différence que la quantité de réactif mercureux ajouté doit être exactement mesurée. Après centrifugation du précipité, on recueille le liquide surnageant et les eaux de lavage par décantatiou, et, dans ces liquides réunis, on dose le mercure comme plus haut. La différence entre les nombres de cm³ de ClNa employés dans les deux cas représente la quantité employée pour l'ion chrome.

En sachant que 1 cm³ ClNa $n/10$ = 0,004481 CrO^4K^2
= 0,003395 $Cr^2O^7K^2$
= 0,0011523 $(SO^4)^3Cr^2.SO^4K^2.24H^2O$
= 0,001753 Cr^2O^3
= 0,002308 CrO^3

on déduit le pourcent.

Voici les résultats obtenus pour le chromate de potassium.

Sol. de CrO^4K^2 $n/3$ 1 cm³ = 0,021579 CrO^4K^2	$(NO^3)^2Hg^2$ à 5 0/0	cm³ ClNa $n/10$ pour le réactif	ClNa $n/10$ pour l'excès	Différence 1 cm³ = 0,004481	CrO^4K^2 trouvé en sol.	0/0
1 cm³ = 0,021579	5 cm³	5 × 3,18 = 15,9	11,06	15,9 −11,06 = 4,84	0,021688	100,4
2 = 0,043058	8	8 × 3,18 = 25,4	15,78	25,44−15,78 = 9,66	0,043286	100,2
3 = 0,064737	10	10 × 3,18 = 31,84	17,30	31,8 −17,3 = 14,5	0,06497	100,3
4 = 0,086316	10	10 × 3,18 = 31,8	12,48	31,8 −12,48 = 19,32	0,08657	100,2

On voit donc que la méthode indirecte, par dosage de l'excès de réactif mercureux, donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode directe.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université de Iassy.

N° 97. — Etude de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone; par Mme L. S. MATHIEU-LÉVY et M. M. GELOSO.

(4.5.1933.)

Les catalyseurs étudiés sont des composés d'adsorption à base de bioxyde de manganèse. La chaleur dégagée au cours de la réaction sert de repère de l'activité catalytique; on la mesure à l'aide d'un thermomètre différentiel. On observe trois périodes dans la vie du catalyseur. Son activité n'est reproductible qu'au cours de la deuxième période.

En l'absence de catalyseurs et à température ordinaire, la vitesse de combustion de l'oxyde de carbone dans l'air est absolument négligeable. Parmi les premiers catalyseurs bien étudiés on peut citer l'amiante platinée (1), le palladium (2). On sait que d'autres métaux tels que le vanadium (3), l'or (4), le nickel et le cuivre (5) sont capables d'abaisser la température de la réaction. Dès 1878 cependant, Wright et Luff(6) avaient indiqué la possibilité de réaliser des catalyseurs actifs avec les oxydes de certains métaux possédant plusieurs degrés d'oxydation. La nécessité de fabriquer des masques contre les gaz a orienté les recherches vers l'étude de ces substances communes et d'une préparation facile. Le premier travail de ce genre est dû à Merrill et Scalione (7). Par la suite, de nombreux auteurs ont poursuivi ces recherches et ont proposé, sous le nom d'*hopcalites* des catalyseurs mixtes à deux ou plusieurs constituants, tous à base de bioxyde de manganèse. L'activité d'un catalyseur se trouve. en effet, généralement accrue par la présence d'une substance étrangère jouant le rôle de *promoteur*. Le mode d'action des promoteurs est encore mal déterminé ; par ailleurs, la constitution elle-même des catalyseurs mixtes proposés ne semble pas toujours nettement définie.

D'après les méthodes de préparation adoptées par les auteurs, il est bien difficile de distinguer s'ils sont en présence d'oxydes *mélangés* ou bien de composés d'adsorption. Nos recherches antérieures (8) ayant prouvé la grande capacité d'adsorption du bioxyde de manganèse, il nous paraît probable que la plupart des hopcalites ne sont pas uniquement des mélanges, mais que le bioxyde a pu fixer de façon plus intime une partie au moins des substances étrangères en solution au moment de sa formation.

(1) Von Kerckhoff. *Arch. Néerl.* 1872, t. 7, p. 230.
(2) Richardt. *Z. anorg. Chem.*, 1904, t. 38, p. 65.
(3) Meyer et Backa. *Z. anorg. Chem.*, 1924, t. 135, p. 177.
(4) Bone et Andrew. *Proc. Roy. Soc.*, 1925, t. 109, A, p. 459.
(5) Hofmann. *Ber.*, 1918, t. 51, p. 1334. — Bone et Andrew, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, t. 110, A p. 16.
(6) Wreight et Luff. *J Chem. Soc.*, 1878, t. 33, p. 1504.
(7) Merrill et Scalione. *J Am. Chem. Soc.*, p. 1982 ; 1921, t. 43.
(8) M. Geloso. *Ann. Chim.* 1926, t. 16, p. 352 ; 1927, t. 17, p. 113.

Il nous a donc semblé intéressant de rechercher à quelle sorte de constitution (mélange ou adsorption) était due l'activité des catalyseurs mixtes. Le but de ce travail sera une étude systématique de l'activité catalytique des composés d'adsorption à base de bioxyde de manganèse.

Dans ce premier mémoire, après une revue succinte des techniques utilisées par les différents auteurs, nous exposerons les méthodes que nous avons adoptées ainsi que les résultats obtenus dans l'étude d'un de ces catalyseurs.

Méthodes de préparation de chacun des oxydes.

De profondes différences ont été observées dans le pouvoir catalytique du bioxyde de manganèse, selon son mode de préparation. Il est vrai que ce bioxyde ne correspond jamais à la formule MnO^2 lorsqu'il est préparé par voie humide. On observe toujours un déficit en oxygène et les *pseudo-bioxydes* peuvent être considérés comme des composés binaires répondant aux constitutions $MnO^2 1/n MnO$ où n varie d'une façon continue avec le mode de formation (8).

Pour obtenir des catalyseurs actifs il convient en principe de précipiter les bioxydes sous forme très divisée.

En réduisant à froid du permanganate de potassium (7), ou mieux d'ammonium (10), par l'alcool méthylique, on obtient des catalyseurs de longue durée.

D'après Whitesell et Frazer (11), les bioxydes préparés par la méthode de Frémy (12) (décomposition du permanganate de potassium par l'acide sulfurique) renferment tous des sulfates adsorbés. Il serait préférable d'employer l'acide nitrique qui fournit des oxydes très actifs même aux basses températures. Séchés à 120° ils ont pour composition $MnO^{1,853}$. On peut noter que ces catalyseurs donnent lieu à une adsorption très importante de CO^2. Ils sont rapidement empoisonnés par l'humidité mais régénérés par traitement à 150° dans l'air sec.

L'oxydation du sulfate manganeux par le permanganate de potassium (7) a conduit, en milieu sulfurique, à la constitution $MnO^{1,85}$, en milieu nitrique (11) à $MnO^{1,986}$. Enfin le bioxyde a été produit par l'oxydation anodique du ferromanganèse avec une solution de carbonate d'ammonium comme électrolyte (10).

Les autres constituants des hopcalites (CuO, Ag^2O, Co^2O^3... etc.), étaient précipités de leurs sels à l'état d'hydrate en présence généralement de la suspension de bioxyde. On conçoit que dans ces conditions le produit obtenu puisse contenir à la fois un mélange d'oxydes et des composés d'adsorption. Toutefois Almquist et Bray (13) ont effectué les précipitations séparément et n'ont mélangé les oxydes que par la suite. D'après ces auteurs les mélanges de

(10) Rogers, Piggot, Bahlke et Jennings. *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 1973.

(11) Whitesell et Frazer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2841.

(12) Frémy. *C. R.*, 1876, t. 82, p. 1213.

(13) Almquist et Bray. *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2305.

bioxyde de manganèse et d'oxyde de cuivre à 80 0/0, 60 0/0, 40 0/0, 20 0/0 de bioxyde catalysent entièrement la réaction à température inférieure à 90° tandis que le bioxyde et l'oxyde de cuivre seuls nécessitent respectivement, dans les mêmes conditions, les températures de 280° et de 160°.

Préparation des composés d'adsorption.

Nous avons adopté la méthode suivante dérivée de celle que recommandent Merrill et Scalione.

15 g. de sulfate manganeux anhydre, pulvérisé, sont mis en suspension dans 14 g. d'eau. On ajoute, peu à peu, en agitant, 67 g. 5 d'acide sulfurique de densité 1,834. La température est portée à 50° et on projette, par petites portions, 15 g. de permanganate de potassium en poudre grossière. Après quelques minutes, la réaction terminée, la solution est versée lentement dans 2,5 l. d'eau froide ou d'une solution de sulfate de cuivre, de nickel ou de fer. Selon les cas le pseudo-bioxyde de manganèse précipité sera pur ou aura *adsorbé* des sels étrangers, en proportions plus ou moins importantes suivant les concentrations des liqueurs.

Le précipité filtré est lavé par décantation jusqu'à début de passage à l'état de sol, ce qui est indiqué par la coloration brune du filtrat.

Il est séché, sous vide sulfurique, à poids constant, c'est-à-dire pendant une quinzaine de jours au minimum. Le gâteau de bioxyde est alors concassé et passé à travers deux tamis à mailles voisines (8 et 11 au cm.).

On peut activer alors le catalyseur en le portant à l'étuve à 110° pendant quelques heures (6 h. 30).

Description de l'appareil.

L'appareil définitivement adopté est représenté ci-dessous (*fig.* 1) Il offre l'avantage de permettre la réalisation à chaque instant, d'un

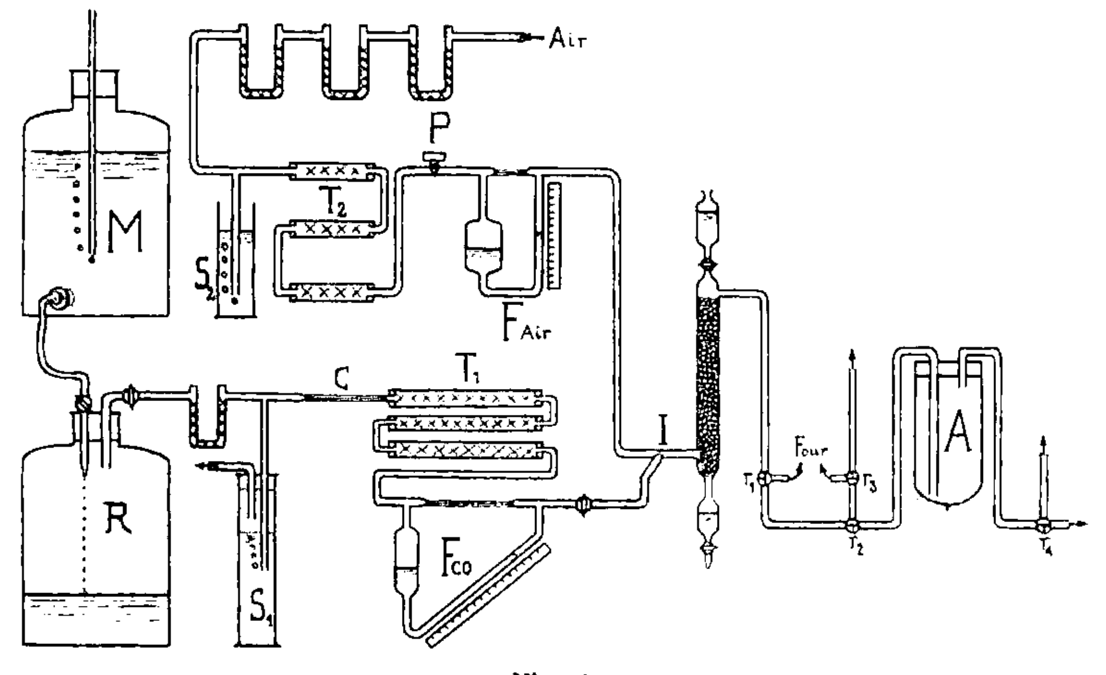


Fig. 1.

mélange gazeux de composition arbitrairement choisie. Les débits sont mesurés par des fluxmètres F_{co} et F_{air}. Le fluxmètre à oxyde de carbone permet d'apprécier l'écoulement gazeux jusqu'à 1100 cm³ à l'heure avec une approximation voisine de 0,5 0/0 pour un débit moyen de 600 cm³/heure.

L'établissement de la courbe d'étalonnage a exigé des soins spéciaux. Le fluxmètre étant en relation avec un vase de Mariotte muni d'un tube d'écoulement (*fig.* 2), le robiuet R est placé dans la

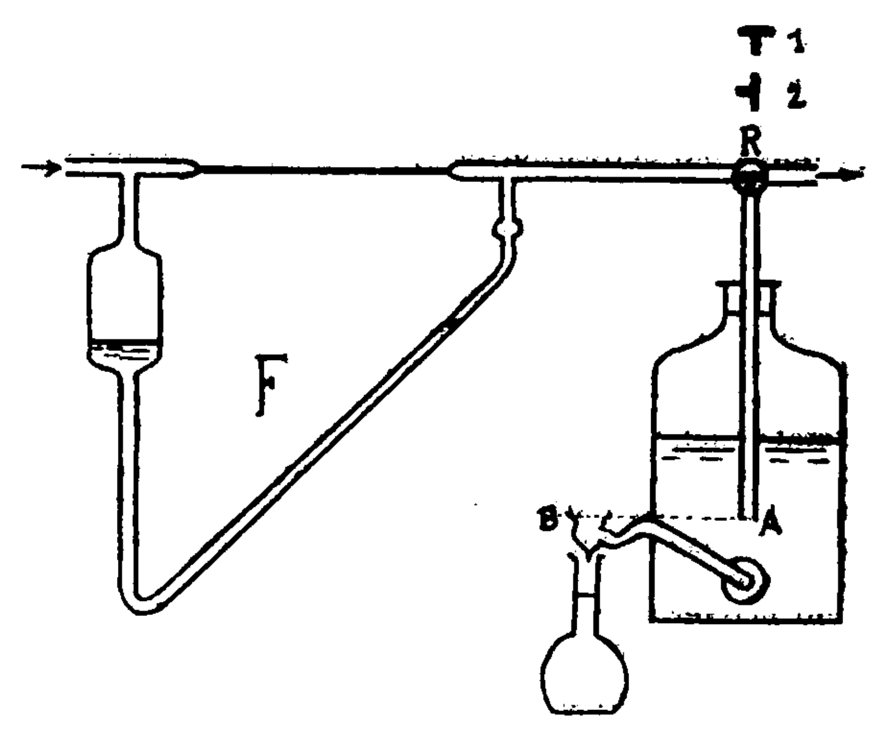


Fig. 2.

position 1. Le gaz s'écoule alors sous la pression atmosphérique et on lit la déviation D. Le siphon d'écoulement d'eau doit avoir une position telle que son orifice se trouve au même niveau que l'extrémité du tube intérieur du Mariotte. On y arrive par tâtonnements, en l'inclinant jusqu'à ce que le liquide soit sur le point de s'écouler. Le robinet est alors mis dans la position 2 et si le réglage est bien fait on ne doit observer aucune variation du niveau D. Il a été nécessaire de donner au siphon une forme spéciale pour éviter les erreurs dues à la pression d'écoulement du liquide. Bien entendu on a tenu compte des variations de température et de pression atmosphérique.

La courbe d'étalonnage est rectiligne. Elle correspond à une température de 20°.

Le fluxmètre à air a été gradué par déplacement d'eau, toutes précautions prises pour que le dégagement ait constamment lieu à la pression atmosphérique. Il mesure les débits jusqu'à 32 litres/heure. Nous ne l'utilisons que dans la portion rectiligne de sa courbe comprise entre 15 et 17 l./heure. Pour un débit moyen de 16,6 l./heure, le plus souvent utilisé, l'approximation est voisine de 1/200.

L'oxyde de carbone, préparé par action de l'acide sulfurique sur

l'acide formique est recueilli, après purification, dans le réservoir R. Le débit gazeux est provoqué par écoulement d'eau d'un vase de Mariotte M. Il est réglé par une soupape S_1 genre Pregl, à acide sulfurique et par un capillaire C destiné à amortir, dans le fluxmètre sensible F_{CO}, les soubresauts dûs à la discontinuité du dégagement gazeux. Il traverse ensuite un jeu de tubes T_1 destinés à le dessécher et à enlever les dernières traces de gaz carbonique.

L'air emprunté à la canalisation de la ville traverse une soupape régulatrice S_2 et parvient aux tubes à ponce sulfurique et chaux sodée T_2 par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau P. En I s'effectue le mélange gazeux, par une soudure interne débouchant dans l'axe de la canalisation d'air. Le mélange traverse une colonne de billes de verre, imprégnées d'acide sulfurique, pur ou étendu, selon que l'on veut opérer sur un gaz sec ou contenant de la vapeur d'eau à pression partielle déterminée. Enfin les gaz sont admis dans la chambre de catalyse A par les robinets à 3 voies r_1 et r_2 ou par passage préalable à travers un four au moyen des robinets r_1, r et r_2.

Méthodes d'analyse.

On peut envisager un grand nombre de procédés qui se classent en deux groupes principaux :

a) Dosage, après catalyse, du gaz carbonique formé. Nous verrons que ces méthodes offrent de sérieux inconvénients malgré leur simplicité apparente. L'adsorption, par le catalyseur des constituants du mélange gazeux et du produit de la réaction est en effet susceptible de fausser les résultats, surtout à basse température. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

b) Utilisation de la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone. A sa sortie du catalyseur, le mélange gazeux est dirigé sur de l'amiante platinée ou du platine chauffé au rouge, qui détermine la combustion de l'oxyde de carbone échappé à la réaction. La chaleur produite est mesurée au moyen de dispositifs qui diffèrent suivant les auteurs. Les uns emploient un couple thermoélectrique, d'autres disposent le platine dans une branche d'un pont de Wheatstone et effectuent des mesures de résistance électrique.

Aucune de ces méthodes n'est absolue. Leur exactitude dépend de l'étalonnage. Au surplus elles n'échappent pas à la critique formulée plus haut.

Dispositif utilisé.

Nous nous sommes proposé de réaliser un appareil permettant, à tout instant, de suivre l'évolution du phénomène et évitant autant que possible les causes d'erreurs dues à l'adsorption des gaz par le catalyseur.

Puisque la réaction se fait avec dégagement de chaleur, le plus simple est d'utiliser l'élévation de température du catalyseur lui-même, comme repère de son activité. Ceci se réalise par l'emploi d'un thermomètre différentiel très sensible dont l'un des réservoirs est noyé dans la masse du catalyseur. La chambre de catalyse est

alors constituée par un capuchon de verre coiffant le réservoir, fermé à son extrémité inférieure par une toile de cuivre à mailles serrées et rempli jusqu'à un trait de repère par les grains du catalyseur étudié (5 cm^3).

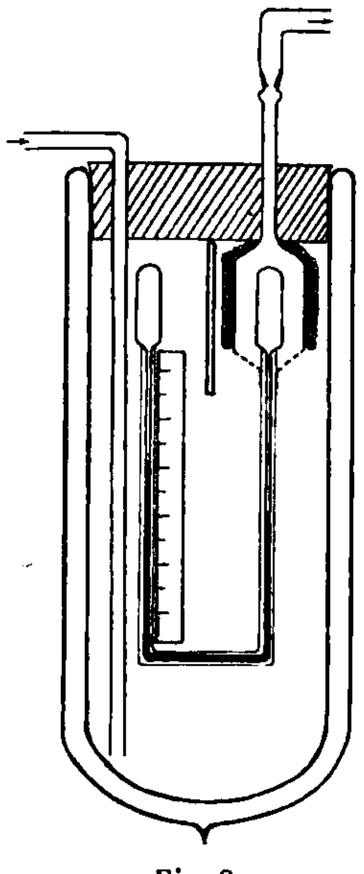


Fig. 3.

L'appareil (*fig.* 3) est tout entier enfermé dans un vase Dewar et de ce fait, à l'abri des variations brusques de la température extérieure.

Un carton d'amiante sépare les deux réservoirs.

A la sortie de la chambre de catalyse, les gaz sont dirigés sous une botte ou occasionnellement vers une série de tubes à chaux sodée et ponce sulfurique.

Etalonnage du thermomètre différentiel.

a) Fixité du zéro.

Le thermomètre est entièrement plongé dans un bain-marie dont la température peut varier grâce à une plaque chauffante. Aucune variation de zéro n'a pu être observée entre 14° et 35°.

b) Dénivellations en fonction de la différence de température des deux réservoirs.

L'un des réservoirs étant maintenu à température fixe, on note, pour chaque température du second la dénivellation correspondante du thermomètre. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour les températures suivantes de la boule froide : 19°,4 ; 20°,4 ; 22°,7.

24°,0 ; 25°,0. Dans tous les cas la courbe représentant les dénivellations en fonction des différences de températures des deux réservoirs est absolument rectiligne et toutes ces droites coïncident pratiquement. Nous ne donnerons (*fig.* 4) que celle pour laquelle le plus

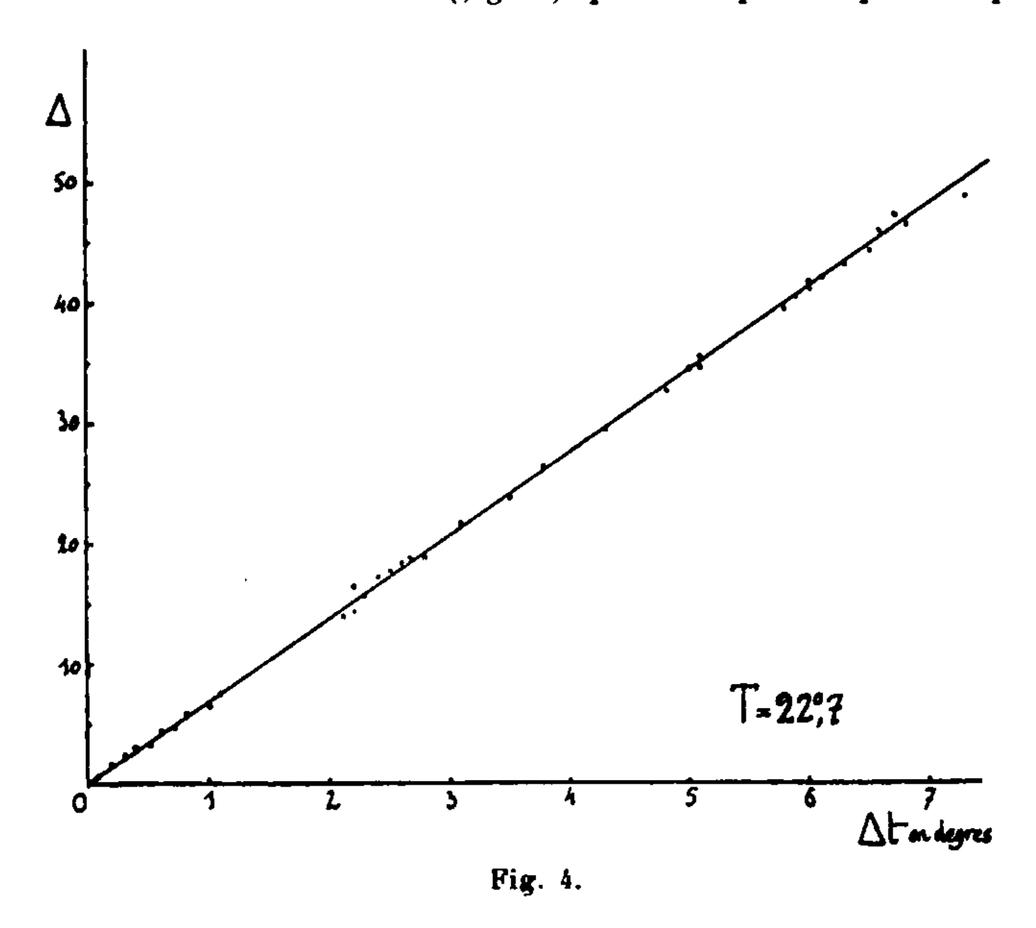


Fig. 4.

grand nombre de points ont été relevés. On voit que 34,5 divisions du thermomètre correspondent à une différence de température de 5°. Comme on peut estimer le quart de division, les lectures permettent d'apprécier 0°,04.

Etude d'an catalyseur d'adsorption.

Le catalyseur que nous étudierons ici est constitué par du bioxyde de manganèse ayant fixé du cuivre (0 g. 027 de cuivre pour 1 g. du composé).

A. — *Le catalyseur est soumis à un mélange gazeux de composition constante.*

Son activité dépend alors du traitement qu'il a subi antérieurement.

S'il a séjourné dans l'air pur, son activité augmente rapidement dès le passage du courant gazeux, passe par un maximum au bout d'un certain temps puis diminue pour se fixer à une certaine valeur qui se conserve quelques heures en général. Si l'on prolonge le passage du gaz, l'activité du catalyseur diminue mais très lentement.

Nous avons relevé les résultats suivants où Δ représente les dénivellations du thermomètre différentiel (*fig.* 5).

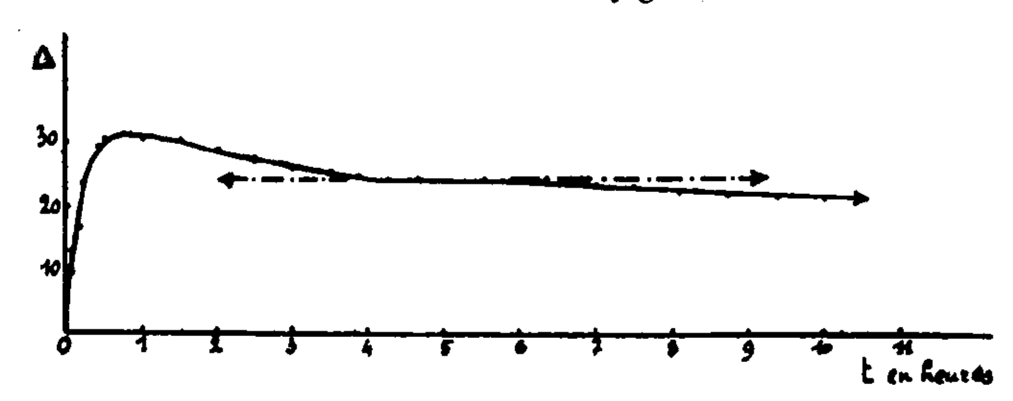


Fig. 5.

Mélange air-CO à 4,17 0/0 de CO — Débit 16,6 l./h.

t.......	5 mn.	10 mn.	15 mn.	25 mn.	30 mn.	40 mn.	60 mn.	1 h. 1/2	2 h.	2 h. 1/2
Δ.......	11 1/2	16 1/2	24 3/4	29 1/4	30 1/2	31 1/4	30 3/4	30 1/4	29	27 1/4

t. en h...	3	3 1/4	4 1/2	5	5 1/2	6	6 1/2	7	7 1/2	8	8 1/2	9	9 1/2	10
Δ.......	26 1/4	25 1/2	24 1/2	24 1/2	25 1/2	24	24	23 3/4	23 1/2	23	22 3/4	22	22	21 3/4

t....................... 10 1/2 Δ....................... 21 1/2

On obtiendrait un résultat analogue en laissant le catalyseur séjourner dans une atmosphère dont la concentration en oxyde de carbone serait inférieure à celle pour laquelle il doit fonctionner. Le maximum atteint est cependant d'autant plus net que la différence de concentration des deux atmosphères est plus grande.

Si le catalyseur séjourne dans l'atmosphère dans laquelle il travaille, on n'observe plus de maximum et l'activité atteint rapidement sa valeur de palier.

Ainsi, le catalyseur ayant fonctionné dans un mélange à 3,5 0/0 de CO, et atteint le palier Δ = 18 1/2, l'expérience, interrompue pendant plusieurs heures, a été recommencée; on a obtenu les résultats suivants :

t................	10 mn.	20 mn.	30 mn.	40 mn.	50 mn.	60 mn.	2 h.
Δ................	12 1/2	16 1/4	18	18 1/2	18 1/2	18 1/2	18 1/2

B. — *Le catalyseur est successivement soumis à des mélanges gazeux de compositions différentes.*

Son mode d'action varie alors avec le temps pendant lequel il fonctionne. On peut envisager trois périodes principales.

1re *période.* — Le catalyseur se forme, il montre une activité relativement grande mais les mesures ne sont pas reproductibles.

Parmi le grand nombre de mesures que nous avons faites, nous extrayons, à titre d'exemple, les résultats suivants :

CO 0/0................	1,72	2,84	3,89	4,30	4,08	3,5	2,42
Valeurs du palier Δ..	14 3/4	21 1/2	27 1/2	30 1/2	27	23 1/2	17

Ces expériences ont été effectuées à la suite les unes des autres. On passait à une nouvelle concentration dès que le palier s'était maintenu constant pendant quelque temps. Le phénomène n'est pas réversible. Les activités pour une même concentration diminuent avec le temps et cette diminution est d'autant plus marquée que le catalyseur a travaillé entre temps à des concentrations plus élevées.

Afin d'éviter une baisse trop rapide de l'activité, on a soin, après chaque série de mesures, de ramener l'atmosphère dans laquelle séjournera le catalyseur à une concentration moyenne 3,5 0/0 de CO.

2e *période*. — Les déviations Δ correspondant aux paliers sont reproductibles et le phénomène est réversible quelles que soient les concentrations auxquelles on opère. Nous dirons que le catalyseur est *stabilisé*.

Si on représente alors les valeurs de Δ en fonction des concentrations C des mélanges gazeux, la courbe $\Delta = f(C)$ sera bien caractéristique de l'activité du catalyseur.

Pour le catalyseur étudié elle est rectiligne (*fig.* 6) :

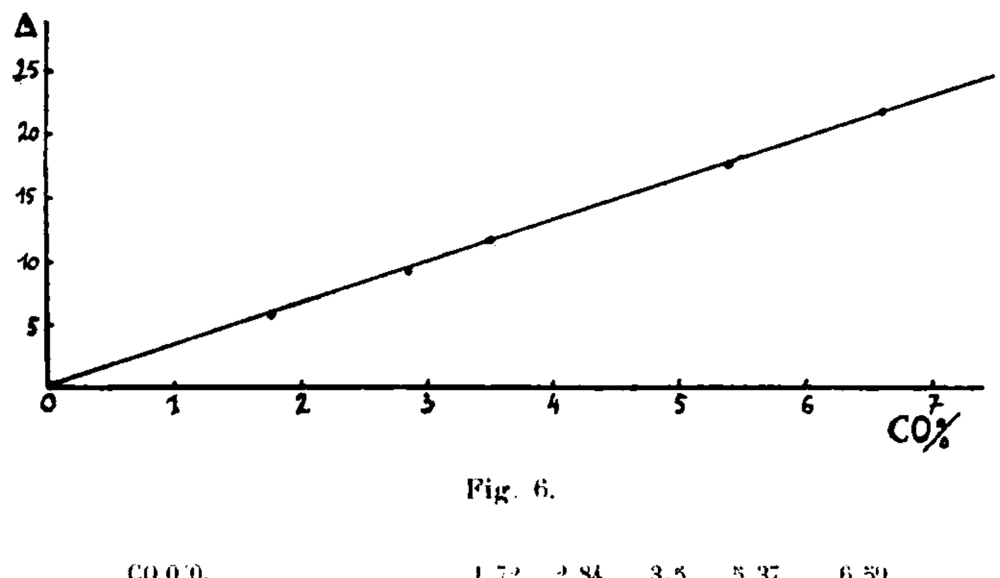


Fig. 6.

CO 0/0	1,72	2,84	3,5	5,37	6,59
Δ	5 3/4	9	11 1/2	17 1/4	21 1/2

Rappelons que pour le catalyseur neuf on a observé, à une certaine époque, une dénivellation Δ = 21 1/2 pour un mélange correspondant à CO 0/0 = 2,84.

3e *période*. — Le catalyseur vieillit, son activité diminue constamment et devient à peu près nulle. Les valeurs de Δ ne sont plus reproductibles. Elles dépendent en particulier de la concentration sous laquelle le catalyseur vient de fonctionner.

Cette troisième période n'a pas été observée sur le catalyseur que nous venons d'étudier. Après deux mois de séjour dans un mélange à 3,5 0/0 de CO, son activité n'avait pas encore sensiblement diminué. Mais le phénomène a été enregistré sur plusieurs autres catalyseurs; la durée des périodes variant beaucoup en effet avec leurs constitutions.

Relations entre les dénivellations et les proportions de gaz carbonique recueilli (*).

Au sortir de la chambre de catalyse les gaz peuvent être dirigés vers une série de tubes tarés à chaux sodée et ponce sulfurique.

Daus chaque expérience, on les admet à passer dans ces tubes pendant une heure.

Pour un catalyseur neuf, les résultats obtenus sont incohérents. la quantité de gaz carbonique recueilli est faible par rapport aux dénivellations Δ. Voici quelques chiffres à titre d'indications :

CO 0/0 3.5...	Δ	28 1/2	24 1/2	20 1/4	15 1/4
	CO^2 mg	57	40	34	19

Pendant la période de stabilité au contraire, les chiffres sont très approximativement reproductibles, quelle que soit la composition initiale du mélange gazeux :

CO 0/0..................	6,59	5,85	3,5	2,42	1,01
Δ......................	12	9 1/2	6 1/4	5 1/4	3
CO^2 mg................	42,5	34	20,5	19,5	12,5

On constate que les points représentatifs des poids de CO^2 en fonction des dénivellations, se placent sur une même droite (*fig.* 7).

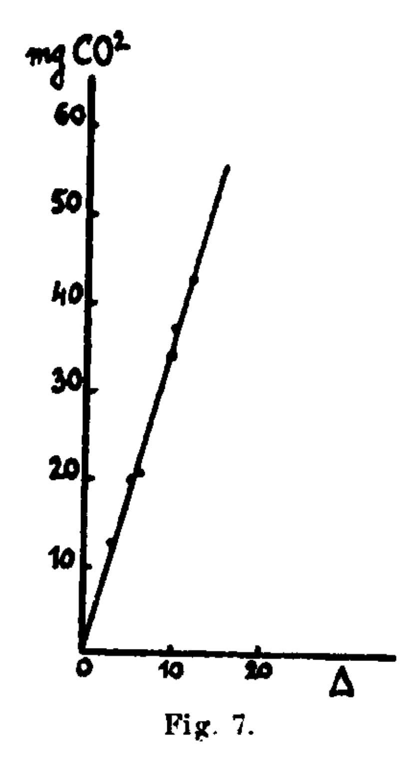


Fig. 7.

Enfin, des mesures analogues effectuées au cours du vieillissement (3e période) conduisent à des résultats très différents :

CO 0/0................	6,59	6,59	4,36
Δ......................	4	3 3/4	3
CO^2 mg..............	21,5	18	16

(*) Cette série d'essais a été effectuée sur un catalyseur différent du précédent mais ayant aussi adsorbé du cuivre.

Si les mêmes expériences étaient reprises après quelques nouvelles heures de travail du catalyseur, les résultats ne seraient plus les mêmes.

En résumé :

1° Pendant la période de stabilité du catalyseur, les quantités de gaz carbonique recueilli sont proportionnelles aux dénivellations du thermomètre et corrélativement à la chaleur de catalyse.

2° Les quantités de gaz carbonique recueilli pour une même dénivellation sont très sensiblement plus élevées dans le cas d'un catalyseur vieilli que dans celui du même catalyseur jeune ou régénéré.

Il est possible de trouver une explication de ces faits dans le phénomène d'adsorption des gaz par le catalyseur On sait, en effet, que le gaz carbonique, en particulier, est fortement retenu par le bioxyde de manganèse pulvérulent (14).

Le catalyseur, au début de sa vie, fixerait une partie du gaz carbonique qui échapperait ainsi à l'analyse. Cette rétention diminuera avec le temps puisque l'adsorbant se sature. On conçoit que selon l'époque du dosage on puisse mesurer une quantité de gaz carbonique notablement inférieure à celle qui est formée en réalité. Le catalyseur étant saturé, il est probable que tout le gaz formé peut alors être recueilli. Ceci correspondrait à la 2e période.

Enfin, pendant le vieillissement on observe une désorption plus ou moins importante selon l'âge du catalyseur et la concentration de l'atmosphère qui le baigne. Le gaz carbonique dosé est à chaque instant supérieur à celui qui est formé par la réaction.

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en provoquant une désorption par passage d'air pur et froid à travers le catalyseur devenu à peu près inactif (3e période : Δ : 61/4 pour CO=6,60/0).

En une heure on a recueilli 13,3 mg. de CO^2. Le catalyseur a été alors abandonné dans l'air pur pendant 12 heures environ, après quoi il a été traité de la même façon, mais à la température de 100°. La désorption a atteint cette fois 23,7 mg. en 3 heures.

Nous nous proposons de poursuivre ces recherches et d'étudier, en particulier, l'influence de l'adsorption du gaz carbonique sur le vieillissement du catalyseur.

Conclusion.

Bien que la catalyse d'oxydation de l'oxyde de carbone ait fait l'objet de toute une série de travaux très importants, il nous a semblé utile de poursuivre ces recherches en étudiant systématiquement certaines particularités.

(14) A. F. Benton, *J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 887-900. — W. A. Whitesell et J. C. W. Frazer, *J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2841. — H. W. Hoskins et W. C. Bray, *J. Am. chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 1454. — C. E. Lanning, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 2411.

Nous avons préparé des catalyseurs mixtes, nettement définis au point de vue constitution. On utilise à cet effet des composés d'adsorption à support de bioxyde de manganèse.

L'appareil est construit pour réaliser à chaque instant un mélange gazeux synthétique de composition choisie.

Les méthodes habituelles de mesures qui consistent à analyser les gaz après catalyse n'ont pas été adoptées au cours de ces recherches. Le catalyseur est, en effet, susceptible de fixer par adsorption une partie de l'atmosphère qui le baigne. Nous avons observé en particulier, qu'un catalyseur jeune retient une certaine proportion du gaz carbonique formé. En vieillissant, au contraire, il est capable de désorber ce gaz et on en retrouve à chaque instant une quantité supérieure à celle qui est produite en réalité.

Pour éviter ces causes d'erreurs, « l'analyseur » est plongé dans la masse même du catalyseur et utilise la chaleur dégagée par la réaction, repère de l'activité catalytique. Il est constitué par un thermomètre différentiel qui permet en outre, de suivre à tout instant l'évolution du phénomène, sans y apporter aucune modification.

Nous avons observé ainsi, qu'il est possible de distinguer trois périodes dans la vie du catalyseur étudié ; son activité n'étant reproductible qu'au cours de la 2e période.

Ces recherches sont loin d'être terminées et nous nous proposons d'étudier toute une série de catalyseurs en vue de comparer leur efficacité et de déterminer si possible le mécanisme de leur action.

(Laboratoire de M. M. Guichard, Sorbonne.)

N° 98. — Sur les chlorures d'acides alcoyl- et arylsulfureux (chlorosulfites d'alcoyle et d'aryle) et sur les éthers sulfureux mixtes; par MM. P. CARRÉ et D. LIBERMANN.

(17.5.1933.)

La préparation des chlorures d'acides alcoyl- et arylsulfureux, ou chlorosulfites d'alcoyle et d'aryle, a été étudiée par différentes méthodes. Les meilleures préparations des chlorosulfites d'alcoyle sont : pour les chlorosulfites d'alcoyle primaire, la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools primaires (sauf pour les alcools allylique et benzylique qui sont transformés en chlorures) ; pour les chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire, d'allyle ou de benzyle, la réaction du chlorure de thionyle sur un sulfite neutre d'alcoyle symétrique ou dissymétrique, contenant l'alcoyle correspondant. Les chlorosulfites d'aryle s'obtiennent le plus aisément et avec d'excellents Rts par l'action du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'aryle. Les réactions principales de ces chlorosulfites ont été indiquées. Les chlorosulfites obtenus ont été utilisés pour la préparation des éthers sulfureux mixtes d'alcoyles, d'aryles, puis d'alcoyle et d'aryle.

I. — Chlorures d'acides alcoylsulfureux ou chlorosulfites d'alcoyle.

Nous uous sommes proposés d'étudier la préparation des chlorures d'acides alcoylsulfureux ou chlorosulfites d'alcoyle, R.OSOCl, par les quatre méthodes suivantes :

1° La réaction du chlorure de thionyle sur les alcools:

$$R.OH + SOCl^2 = R.OSOCl + ClH$$

2° La réaction du chlorure de thionyle sur les alcoolates de sodium :

$$R.ONa + SOCl^2 = R.OSOCl + ClNa$$

3° La réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'alcoyle :

$$SO(OR)^2 + Cl^5P = R.OSOCl + POCl^3 + RCl$$

4° La réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'alcoyle :

$$SO(OR)^2 + SOCl^2 = 2R.OSOCl$$

Un petit nombre seulement de chlorosulfites d'alcoyle ont été préparés jusqu'à présent, par la première et par la troisième de ces réactions.

1° *Action du chlorure de thionyle sur les alcools.* — Carius (1) fut le premier qui étudia la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool éthylique. Il n'a pu caractériser le chlorosulfite d'éthyle formé parce qu'il a cherché ce produit dans les fractions distillant au-dessus de 140°, croyant obtenir la même substance que celle déjà préparée par Gerhardt et Chancel (2) en traitant par l'oxychlorure de phosphore le produit de la réaction de l'iodure d'éthyle sur le sulfite neutre de sodium. Le produit de Gerhardt et Chancel, distillant à 171°, est le chlorure de l'acide éthylsulfonique $C^2H^5SO^2Cl$, et non le chlorosulfite d'éthyle $C^2H^5O.SOCl$, qui bout vers 122°. Aussi, Carius croyait-il que la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool ne permet pas d'obtenir le chlorure d'acide éthylsulfureux, mais peut seulement donner du sulfite neutre d'éthyle.

Plus tard, Stähler et Schirm (3) réussirent à préparer les chlorosulfites d'éthyle, de *n*-propyle et d'isobutyle par l'action du chlorure de thionyle sur les alcools correspondants. En ajoutant peu à peu le chlorure de thionyle à un petit excès d'alcool absolu refroidi ils ont obtenu un mélange de chlorosulfite d'éthyle et de sulfite neutre d'éthyle qu'ils ont séparé par distillation fractionnée dans le vide; ils ont ainsi préparé le chlorosulfite d'éthyle avec un Rt de 85 0/0 du Rt théorique.

(1) Carius, *Lieb. Ann. Chem.*, 1859, t. **111**, p. 64.
(2) Gerhardt et Chancel, *C. R.*, 1852, t. 35, p. 693.
(3) Stähler et Schirm, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1911, t. **44**, p. 319.

Voss et Blanke (1) ont pensé qu'il était préférable d'ajouter l'alcool au chlorure de thionyle; ils opèrent en outre dans un courant de gaz carbonique, ce qui est inutile, il suffit de se mettre à l'abri de l'humidité. Ils ont ainsi obtenu le chlorosulfite d'éthyle avec un Rt de 68 0/0 du Rt théorique, et ont préparé de manière analogue le chlorosulfite de méthyle avec un Rt de 50 0/0.

Le mode opératoire de Voss et Blanke (addition progressive de l'alcool au chlorure de thionyle) paraît plus indiqué que celui de Stähler et Schirm (addition du chlorure de thionyle à l'alcool). On s'explique difficilement que le Rt obtenu par Voss et Blanke soit notablement inférieur à celui indiqué par Stähler et Schirm.

La différence provient de ce que la réaction n'est pas aussi simple que celle envisagée par ces auteurs. Lorsqu'on met en présence des proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle et d'alcool il se superpose les 3 réactions suivantes :

$$C^2H^5OH + SOCl^2 = C^2H^5OSOCl + ClH \quad (1)$$
$$C^2H^5OH + C^2H^5OSOCl = SO(OC^2H^5)^2 + ClH \quad (2)$$
$$SO(OC^2H^5)^2 + SOCl^2 = 2C^2H^5OSOCl \quad (3)$$

Les réactions (1) et (2) sont plus rapides que la réaction (3) de sorte que le Rt en chlorosulfite dépend du temps de contact des réactifs.

En effet, lorsqu'on ajoute goutte à goutte le chlorure de thionyle à une quantité équimoléculaire d'alcool absolu, on constate que le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit considérablement quand un peu plus de la moitié du chlorure de thionyle est ajoutée, ce qui est en accord avec les réactions (1) et (2). Si l'on distille peu de temps après avoir terminé le mélange équimoléculaire de chlorure de thionyle et d'alcool, on retrouve une quantité notable de chlorure de thionyle inaltéré, une forte proportion de sulfite neutre d'éthyle, le Rt en chlorosulfife est inférieur à 40 0/0 du Rt théorique. Mais si l'on attend 48 heures avant de distiller, ce qui permet à la réaction 3 de se produire, le Rt en chlorosulfite peut atteindre 83 0/0 du Rt théorique; on retrouve toujours un peu de sulfite neutre d'éthyle qui paraît nécessiter un léger excès de chlorure de thionyle pour être transformé en chlorosulfite selon (3). Si l'on effectue la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool avec un excès de chlorure de thionyle de 15 à 20 0/0, relativement aux proportions équimoléculaires, on peut transformer en chlorosulfite d'éthyle 95 0/0 au moins de l'alcool utilisé. Il est donc préférable d'ajouter l'alcool au chlorure de thionyle afin de se trouver toujours en présence d'un excès de chlorure de thionyle. Il faut, en outre, laisser en contact un temps suffisant, 24 à 48 heures vers 15°, pour permettre au chlorure de thionyle de transformer en chlorosulfite le sulfite neutre qui se forme d'abord en même temps que le chlorosulfite; cette dernière transformation peut être accélérée par une légère élévation de température.

(1) Voss et Blanke, *Lieb. Ann. Chem.*, 1931, t. 485, p. 258.

La meilleure préparation du chlorosulfite d'éthyle sera donc la suivante :

On ajoute, goutte à goutte, 1 molécule d'alcool absolu à 1,15 ou 1,2 molécules de chlorure de thionyle, au voisinage de la température ordinaire, la vitesse d'addition étant réglée d'après le dégagement de l'acide chlorhydrique. Le mélange terminé on laisse 48 h. en contact, puis on rectifie dans le vide; on retrouve d'abord l'excès du chlorure de thionyle, puis on obtient le *chlorosulfite d'éthyle* distillant à 49° sous 45 mm., avec un Rt de 95 0/0 de la théorie. Ce chlorosulfite commence à se décomposer, assez lentement, vers 100°, en gaz sulfureux et chlorure d'éthyle, aussi ne peut-il être distillé sous la pression ordinaire sans être partiellement décomposé; sous la pression ordinaire, il entre en ébullition vers 122°.

La plupart des chlorosulfites d'alcoyle primaire peuvent s'obtenir de manière analogue avec un excellent Rt.

Le *chlorosulfite de méthyle* CH^3OSOCl, se prépare aussi avec un Rt voisin du Rt théorique. Si Voss et Blanke (4) n'ont obtenu qu'un Rt de 50 0/0, c'est très probablement parce que n'ayant pas aperçu le mécanisme ci-dessus, ils n'ont pas laissé au chlorure de thionyle le temps de transformer le sulfite neutre en chlorosulfite. Ce chlorosulfite commence à se décomposer, un peu au-dessus de 80°, en gaz sulfureux et chlorure de méthyle; sous la pression ordinaire il entre en ébullition vers 103°; on peut en distiller rapidement de faibles quantités sous la pression ordinaire sans en décom poser une proportion importante.

Nous avons préparé de même un assez grand nombre de chlorosulfites d'alcoyle primaire, parmi lesquels les suivants n'ont pas encore été décrits :

Le *chlorosulfite de n-butyle* $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OSOCl$, liquide distillant à 88° sous 45 mm. Ce composé est plus stable que le chlorosulfite d'éthyle; sa décomposition par la chaleur commence seulement vers 120°, et elle est beaueoup plus lente que celle du chlorosulfite d'éthyle.

Le *chlorosulfite de β-chloréthyle* $CH^2Cl.CH^2OSOCl$, liquide distillant à 100-101° sous 30 mm., obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur la monochlorhydrine du glycol.

Dosage de Cl. — Trouvé : 43,12 0/0. — Calculé pour $C^2H^4O^2SCl^2$: 43,55 0/0. Ce chlorosulfite est également plus stable que le chlorosulfite d'éthyle.

Le *chlorosulfite de n-heptyle* $CH^3.(CH^2)^5.CH^2OSOCl$, liquide qui ne peut être distillé dans le vide sans décomposition partielle.

Le *chlorosulfite de n-décyle* $CH^3.(CH^2)^8.CH^2OSOCl$, liquide qui commence à se décomposer vers 75°, et ne peut être distillé.

Ces deux derniers ont été caractérisés par leurs transformations en sulfite mixte d'heptyle et de *n*-propyle, et en sulfite mixte de *n*-décyle et d'éthyle (voir III).

Certains alcools primaires ne donnent pas de chlorosulfite par l'action du chlorure de thionyle. L'alcool allylique est transformé en chlorure d'allyle, même à basse température, au-dessous de —10°. Il en est de même de l'alcool benzylique qui est transformé

quantitativement en chlorure de benzyle par l'action d'une proportion équimoléculaire de chlorure de thionyle. Les alcools benzyliques substitués dans le noyau, comme les alcools nitrobenzyliques, les alcools : anisylique (méthoxy-4-benzylique), vératrylique (diméthoxy-3.4-benzylique) et pipéronylique (méthylènedioxy-3.4-benzylique) ne donnent pas non plus de chlorosulfite par l'action du chlorure de thionyle; mais leur transformation en chlorure de benzyle correspondant n'est plus quantitative.

Il est cependant possible de former une faible quantité du chlorosulfite de ces alcools en les traitant par le chlorure de thionyle, en présence d'une proportion équimoléculaire de pyridine, vers 0°. Il se forme encore principalement le chlorure d'alcoyle correspondant, mais on peut mettre en évidence la présence d'une très faible quantité de chlorosulfite par la détermination de sa température de décomposition, en présence de pyridine, ainsi qu'il est dit dans le mémoire suivant. Il est probable que ce chlorosulfite résulte de la réaction du chlorure de thionyle sur une petite quantité de sulfite neutre de benzyle pouvant se former dans ces conditions. Cette réaction ne peut fournir une préparation des chlorosulfites d'allyle ou de benzyle; ces derniers ont pu être obtenus par la réaction du chlorure de thionyle sur un sulfite mixte d'alcoyle et d'allyle ou de benzyle (voir 4°).

Le mode de préparation du chlorosulfite d'éthyle n'est pas applicable non plus dans le cas des alcools secondaires, ni des alcools tertiaires.

Voss et Blanke (4) disent avoir obtenu le chlorosulfite d'isopropyle avec un R^t de 47 0/0 du R^t théorique par l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool isopropylique. Nous n'avons pu réussir à reproduire ces résultats. La réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool isopropylique, vers 0°, nous a donné principalement du chlorure d'isopropyle et du propylène en partie polymérisé, avec une faible quantité (7 à 8 0/0) de sulfite neutre d'isopropyle; la fraction qui distille entre 40 et 60° sous 30 mm. dégage une faible quantité de gaz sulfureux quand on la traite par l'eau, ce qui paraît indiquer la présence du chlorosulfite d'isopropyle, mais il nous a été impossible d'isoler une quantité appréciable de ce dernier à l'état de pureté.

L'alcool butylique secondaire et l'alcool octylique secondaire (octanol-2) se comportent d'une manière analogue: les proportions de chlorure d'alcoyle secondaire et de carbure éthylénique formés, ainsi que le degré de polymérisation de ce dernier, varient avec la température de la réaction.

Le cyclohexanol fournit presque quantitativement le cyclohexène, quand on le traite par une proportion équimoléculaire de chlorure de thionyle. Le méthylphénylcarbinol donne à peu près uniquement le chlorure correspondant.

La réaction du chlorure de thionyle sur les alcools secondaires ne permet donc pas de préparer les chlorosulfites d'alcoyle secondaire; elle donne lieu, en majeure partie, à une déshydratation ou à la formation du chlorure d'alcoyle correspondant.

Cependant, les chlorosulfites d'alcoyle secondaire peuvent, dans

certains cas, être formés en quantité appréciable lorsqu'on traite un mélange équimoléculaire d'alcool secondaire et de pyridine par une proportion équimoléculaire de chlorure de thionyle. Cette formation a éte mise en évidence, dans le cas de l'alcool isopropylique, de la manière suivante : On ajoute une molécule de chlorure de thionyle à un mélange équimoléculaire d'alcool isopropylique et de pyridine, en maintenant la température au voisinage de 0° ; après addition du chlorure de thionyle on abandonne 24 heures à la température ordinaire, puis on ajoute une solution dans l'éther anhydre d'un mélange équimoléculaire d'alcool *n*-butylique et de pyridine ; on vérifie que la solution ne précipite plus de chlorhydrate de pyridine par l'acide chlorhydrique anhydre, puis on filtre le chlorhydrate de pyridine, on distille l'éther et on rectifie dans le vide. On obtient ainsi une quantité appréciable de sulfite mixte d'isopropyle et de *n*-butyle, lequel n'a pu se former que par l'action du chlorosulfite d'isopropyle sur l'alcool *n*-butylique. La présence du chlorosulfite d'isopropyle a encore été démontrée par la détermination de sa température de décomposition (24° en présence de pyridine).

Les alcools tertiaires sont transformés par le chlorure de thionyle en chlorures correspondants. C'est ainsi que le triméthylcarbinol fournit le chlorure de butyle tertiaire avec un excellent Rᵗ, et que le triphénylcarbinol est transformé en chlorure de triphénylméthyle.

De même que les chlorosulfites d'alcoyle secondaire, le chlorosulfite du triméthylcarbinol peut se former en petite quantité par l'action du chlorure de thionyle sur un mélange équimoléculaire d'alcool butylique tertiaire et de pyridine ; mais cette réaction ne fournit pas une bonne préparation du chlorosulfite de butyle tertiaire, il se forme toujours principalement le chlorure de butyle tertiaire. Il est préférable, pour l'obtention des chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire, de s'adresser à la réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres symétriques ou dissymétriques des alcoyles correspondants (voir 4°).

Dans le cas du triphénylcarbinol nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'un chlorosulfite par l'action du chlorure de thionyle en présence de pyridine ;

2° *Action du chlorure de thionyle sur les dérivés sodés des alcools.* — La réaction du chlorure de thionyle sur les dérivés sodés des alcools fut d'abord utilisée par Carius (1), puis par Voss et Blanke (4), pour obtenir les sulfites neutres d'alcoyle.

Voss et Blanke signaient que l'on obtient un meilleur Rᵗ en sulfite neutre quand on fait réagir le chlorure de thionyle sur l'alcoolate de sodium en suspension dans un solvant indifférent plutôt que dans l'alcool correspondant. Ils attribuent ce fait à une réaction du sulfite formé sur l'alcoolate de sodium non encore transformé, suivant :

$$SO(OR)^2 + RONa = R.O.R + SO(OR)(ONa)$$

Ils n'expliquent pas pourquoi cette réaction secondaire se produit de préférence dans l'alcool.

En faisant réagir une molécule de chlorure de thionyle sur 2 molécules d'éthylate de sodium, dans l'alcool absolu, nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'oxyde d'éthyle, mais nous avons constaté la présence, parmi les produits de la réaction, d'une petite quantité (4 à 8 0/0) de chlorosulfite d'éthyle.

L'emploi des alcoolates de sodium pour la préparation des sulfites neutres d'alcoyle primaire ne présente d'ailleurs pas d'intérêt, car la plupart des alcools primaires peuvent réagir normalement avec le chlorure de thionyle pour donner les sulfites neutres correspondants avec de bons R[ts]; la réaction est seulement beaucoup plus lente.

Il n'en est pas de même pour les alcools secondaires ni pour les phénols; nous avons vu plus haut que les alcools secondaires sont, le plus souvent, déshydratés ou transformés en chlorures; la réaction du chlorure de thionyle sur les phénols libres donne lieu à des résultats entièrement différents (voir II); les sulfites neutres d'alcoyle secondaire ou d'aryle peuvent s'obtenir par l'action du chlorure de thionyle sur les dérivés sodés des alcools secondaires ou des phénols. Dans la plupart des cas il est d'ailleurs plus commode de préparer les sulfites neutres d'alcoyle secondaire ou d'aryle par l'action du chlorure de thionyle (1 mol.) sur l'alcool ou le phénol (2 mol.) en présence de la pyridine (2 mol.).

Lorsqu'on essaie de préparer les chlorosulfites d'alcoyle par la réaction du chlorure de thionyle sur une proportion équimoléculaire d'alcoolate de sodium, au sein d'un solvant indifférent, il se forme d'abord principalement du sulfite neutre et une petite quantité seulement de chlorosulfite d'alcoyle. La proportion de ce dernier augmente lorsqu'on prolonge le temps de contact, par suite de la réaction lente du chlorure de thionyle resté libre sur le sulfite neutre.

Ce mode opératoire ne présente aucun avantage dans tous les cas où le chlorosulfite peut être obtenu directement au moyen du chlorure de thionyle et de l'alcool libre. Il peut être utile lorsque la réaction directe n'est pas possible, ce qui est le cas de la plupart des alcools secondaires et des phénols; mais il est alors préférable de préparer d'abord le sulfite neutre, et de le traiter ensuite par le chlorure de thionyle ainsi qu'il est dit plus loin (4°).

3° *Action du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'alcoyle.* — La réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'alcoyle fut d'abord étudiée par Michaelis et Wagner (5), dans le cas du sulfite neutre d'éthyle. En faisant réagir 2 molécules de pentachlorure de phosphore sur une molécule de sulfite neutre d'éthyle, ils ont isolé une fraction distillant entre 120 et 125°, dans laquelle ils admettent la présence du chlorosulfite d'éthyle, qui serait formé suivant l'équation :

$$SO(OC^2H^5)^2 + Cl^5P = POCl^3 + C^2H^5Cl + C^2H^5OSOCl$$

En fait, la fraction isolée par Michaelis et Wagner contient une forte proportion d'oxychlorure de phosphore.

(5) MICHAELIS et WAGNER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 1074.

Geuther et Röschlau (6) n'ont pas réussi non plus à obtenir le chlorosulfite d'éthyle pur par cette réaction, tandis que E. Bourgeois et A. V. Casteele (7) prétendent avoir isolé le chlorosullite d'éthyle pur avec un excellent R[t].

D'autre part, P. Carré et P. Mauclère (8) ont montré que dans la réaction de 2 molécules de pentachlorure de phosphore sur une molécule de sulfite neutre d'éthyle, il se forme aussi du chlorure de thionyle et du gaz sulfureux, suivant les deux réactions :

$$SO(OC^2H^5)^2 + 2Cl^5P = 2POCl^3 + 2C^2H^5Cl + SOCl^2 \quad (1)$$
$$SO(OC^2H^5)^2 + Cl^5P = POCl^3 + 2C^2H^5Cl + SO^2 \quad (2)$$

Pour éclaircir les divergences ci-dessus nous avons étudié le mécanisme de la réaction (1) alin de voir si elle n'était pas la résultante d'un ensemble de réactions qui peuvent être représentées par les systèmes A et B :

$$A \begin{cases} SO(OC^2H^5)^2 + Cl^5P = POCl^3 + C^2H^5Cl + C^2H^5OSOCl & (3) \\ C^2H^5OSOCl + Cl^5P = POCl^3 + C^2H^5Cl + SOCl^2 & (4) \end{cases}$$

$$B \begin{cases} SO(OC^2H^5)^2 + Cl^5P = POCl^3 + C^2H^5Cl + C^2H^5OSOCl & (3) \\ C^2H^5OSOCl = C^2H^5Cl + SO^2 & (5) \\ SO^2 + Cl^5P = POCl^3 + SOCl^2 & (6) \end{cases}$$

la réaction (2) étant alors produite accessoirement par les réactions (3) et (5) du système B.

Les expériences suivantes montrent que, dans tous les cas, les réactions A sont prépondérantes, et que les réactions (5) et (6) de B se produisent seulement dans le cas où l'élévation de température du mélange est suffisante pour déterminer la décomposition d'une partie du chlorosulfite d'éthyle par la chaleur selon (5).

En effet, la proportion du gaz sulfureux dégagé est d'autant plus faible que la réaction du pentachlorure de phosphore sur le sulfite neutre d'éthyle est effectuée à température plus basse. On peut même arriver à supprimer complètement le dégagement de gaz sulfureux si l'on a soin d'ajouter le pentachlorure de phosphore au sulfite d'éthyle par petites portions et d'éviter un trop grand échauffement dû à la réaction.

De plus, nous avons trouvé que le pentachlorure de phosphore réagit sur le chlorosullite d'éthyle pur, avec échauffement, selon (4), dès la température ordinaire, et non au-dessus de 180° comme le croyaient Michaelis et Wagner (5).

On s'explique ainsi que la réaction du pentachlorure de phosphore sur le sulfite neutre d'éthyle ne puisse constituer une préparation du chlorosulfite d'éthyle.

Le mécanisme A se trouve encore plus nettement confirmé pour les homologues du sulfite d'éthyle ; il est en effet possible, dans

(6) Geuther et Röschlau, *Lieb. Ann. Chem.*, 1884, t. **223**, p. 224.

(7) E. Bourgeois et A. V. Casteele, *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1927, t. **36**, p. 149.

(8) P. Carré et P. Mauclère, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 1738.

ce cas, d'isoler le chlorosulfite d'alcoyle produit selon (3), les chlorosulfites d'alcoyle homologues de C^2H^5 étant décomposés par le pentachlorure de phosphore moins facilement que le chlorosulfite d'éthyle.

C'est ainsi que lorsqu'on traite le sulfite neutre de *n*-butyle par une quantité équimoléculaire de pentachlorure de phosphore, en ayant soin de bien refroidir, il est possible d'obtenir le chlorosulfite de *n*-butyle avec un assez bon R[t] (70 0/0 environ de la théorie). Pour décomposer ce chlorosulfite par le pentachlorure de phosphore selon (4), il faut chauffer légèrement au B.-M.

Le sulfite neutre de *n*-propyle et le chlorosulfite de *n*-propyle, se comportent, vis-à-vis du pentachlorure de phosphore de manière analogue à leurs homologues butyliques.

Si la réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'alcoyle n'est pratiquement pas applicable à la préparation du chlorosulfite d'éthyle, elle est utilisable dans le cas où le pentachlorure de phosphore ne décompose pas le chlorosulfite dans les conditions de sa formation et lorsque le chlorosulfite peut être séparé de l'oxychlorure de phosphore par distillation fractionnée.

Mais, ce n'est pas une réaction à recommander pour la transformation des sulfites neutres en chlorosulfites d'alcoyle, car cette transformation s'effectue d'une façon beaucoup plus régulière et avec d'excellents R[ts] par l'action du chlorure de thionyle;

4° *Action du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'alcoyle.* — Les faits observés dans la préparation des chlorosulfites d'alcoyle par l'action du chlorure de thionyle sur les alcools nous ont conduit à examiner la réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'alcoyle suivant :

$$SO(OR)^2 + SOCl^2 = 2ROSOCl$$

Cette réaction a été entrevue par Geuther et Röschlau (6), puis signalée par Stähler et Schirm (3), dans le cas du sulfite neutre d'éthyle, mais ces auteurs n'ont pas isolé le chlorosulfite d'éthyle pur. Les conditions dans lesquelles se sont placés Geuther et Röschlau n'étaient d'ailleurs pas favorables; ils ont chauffé, à 120°, en tube scellé, un mélange de sulfite neutre d'éthyle et de chlorure de thionyle, ils n'ont isolé que du chlorure d'éthyle et du gaz sulfureux, ce qui n'est pas surprenant, le chlorosulfite d'éthyle étant décomposé par l'action prolongée de la chaleur en donnant du chlorure d'éthyle et du gaz sulfureux. Stähler et Schirm n'ont pas approfondi l'étude de cette réaction, considérant avec raison qu'il était préférable de s'adresser à la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool pour la préparation du chlorosulfite d'éthyle.

La réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'alcoyle se produit dès la température ordinaire, mais elle est assez lente ; il faut, en général, laisser en contact 24 à 48 heures à la température ordinaire les deux substances seules ou en solution suffisamment concentrée dans l'éther anhydre ou dans le sulfure de carbone ; la formation du chlorosulfite peut être accélérée

en chauffant légèrement au bain-marie. Les meilleurs Rts sont obtenus en employant un léger excès de chlorure de thionyle (10 à 20 0/0), par rapport aux proportions équimoléculaires.

Cette réaction, qui permet d'obtenir les chlorosulfites d'alcoyle avec des Rts presque quantitatifs ne présente pas un bien grand intérêt pour la préparation de la plupart des chlorosulfites d'alcoyle primaire qui s'obtiennent très aisément par l'action directe du chlorure de thionyle sur l'alcool correspondant. Mais elle constitue la meilleure préparation des chlorosulfites d'alcoyle secondaire et tertiaire, ainsi que des chlorosulfites d'allyle et de benzyle qui ne peuvent s'obtenir par l'action du chlorure de thionyle sur les alcools correspondants.

C'est ainsi que lorsqu'on abandonne 48 heures, à la température ordinaire, une molécule de sulfite neutre d'isopropyle avec 1,15 molécules de chlorure de thionyle dissous dans 5 fois leur poids d'éther anhydre, on obtient, avec un Rt presque quantitatif, le *chlorosulfite d'isopropyle* $(CH^3)^2CHOSOCl$, liquide, distillant à 71-73° sous 75 mm.

Dosage de Cl. — Trouvé : 24,75 0/0. — Calculé pour $C^3H^7O^2SCl$: 24,9 0/0.

On obtient d'une manière analogue, le *chlorosulfite de butyle secondaire* $(C^2H^5)(CH^3)CHOSOCl$, liquide distillant à 75-77° sous 60 mm., et le *chlorosulfite de cyclohexyle* $C^6H^{11}OSOCl$, qui n'a pu être distillé sans décomposition et qui a été caractérisé par sa transformation en sulfite mixte de cyclohexyle et de *n*-propyle (voir III).

Ces chlorosulfites d'alcoyle secondaire sont moins stables que les chlorosulfites d'alcoyle primaire. Ils s'altèrent plus rapidement par la conservation.

Les *chlorosulfites d'allyle*, de *benzyle* et de *butyle tertiaire*, ont été obtenus par la même réaction, mais au moyen d'un sulfite mixte d'alcoyle et d'allyle, ou de benzyle ou de butyle tertiaire. Il est en effet beaucoup plus facile de préparer ces sulfites mixtes (voir III) que les sulfites neutres d'allyle, de benzyle ou de butyle tertiaire ; la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools allylique, benzylique et butylique tertiaire fournit en effet principalement les chlorures d'alcoyle correspondants, même en présence de pyridine.

La réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites mixtes donne un mélange de deux chlorosulfites :

$$SO(OR)(OR') + SOCl^2 = ROSOCl + R'OSOCl$$

Elle se produit dans les mêmes conditions que pour les sulfites symétriques. En choisissant convenablement les radicaux R et R', il est possible de séparer les deux chlorosulfites par distillation fractionnée.

Le *chlorosulfite d'allyle* $CH^2{=}CH\text{-}CH^2OSOCl$, a été obtenu à partir du sulfite mixte d'allyle et d'amyle. On abandonne 48 heures, à la température ordinaire, une molécule de sulfite mixte avec 1,15 molécules de chlorure de thionyle dissous dans 5 fois leur

poids d'éther anhydre. Il se forme ainsi un mélange de chlorosulfite d'allyle et de chlorosulfite d'amyle que l'on sépare par distillation fractionnée dans le vide, en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 50° le liquide à rectifier, car le chlorosulfite d'allyle commence à se décomposer à 53° en gaz sulfureux et chlorure d'allyle. On isole ainsi le *chlorosulfite d'allyle*, liquide distillant à 32° sous 40 mm.

Le *chlorosulfite de benzyle* a été préparé en traitant par le chlorure de thionyle, le sulfite mixte de benzyle et d'éthyle, en solution éthérée ; la dilution des corps réagissants dans l'éther est ici indispensable car, avec les substances pures, et contrairement à ce qui se produit dans la plupart des cas, le mélange peut s'échauffer brusquement et l'on obtient alors du chlorure de benzyle par suite de la décomposition du chlorosulfite de benzyle. La réaction donne un mélange de chlorosulfite de benzyle et de chlorosulfite d'éthyle ; par distillation dans le vide on élimine le chlorosulfite d'éthyle, il reste le chlorosulfite de benzyle qui n'a pu être distillé, car il commence à se décomposer vers 89° en gaz sulfureux et chlorure de benzyle. Ce chlorosulfite de benzyle a été caractérisé par l'action de l'eau qui le décompose en gaz sulfureux, acide chlorhydrique et alcool benzylique, par sa transformation en sulfite mixte de benzyle et de méthyle (voir III), et par sa température de décomposition en présence de pyridine (34-35°).

Le *chlorosulfite de butyle tertiaire* $(CH^3)^3COSOCl$, a été formé par l'action du chlorure de thionyle sur le sulfite mixte de butyle tertiaire et d'amyle, en solution éthérée. La séparation du chlorosulfite de butyle tertiaire et du chlorosulfite d'amyle obtenus est assez difficile ; le chlorosulfite de butyle tertiaire commence, en effet, à se décomposer vers 37-38° en gaz sulfureux et chlorure de butyle tertiaire, et d'autre part il possède une tension de vapeur élevée, de sorte qu'il nous a été pratiquement impossible de déterminer son point d'ébullition exact ; par distillation dans le vide et en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 35° le liquide à rectifier on peut isoler, dans la première fraction le chlorosulfite de butyle tertiaire, liquide peu stable ; il a été caractérisé par sa transformation en sulfite mixte de butyle tertiaire et de *n*-propyle (voir III), et par sa température de décomposition en présence de pyridine (17 à 18°).

En résumé, les meilleures préparations des chlorosulfites d'alcoyle sont : pour les chlorosulfites d'alcoyle primaire, la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools (sauf pour les alcools allylique et benzylique)) en ayant soin de laisser les substances réagissantes en contact un temps suffisant pour permettre au chlorure de thionyle de transformer en chlorosulfite le sulfite neutre qui se forme d'abord en même temps que le chlorosulfite ; pour les chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire, d'allyle ou de benzyle, la réaction du chlorure de thionyle sur un sulfite neutre d'alcoyle, symétrique ou dissymétrique.

5° *Propriétés et utilisation des chlorosulfites d'alcoyle.* — Les chlorosulfites d'alcoyle sont décomposés par la chaleur, à une température plus ou moins élevée selon la nature du radical alcoyle.

Cette décomposition fournit principalement du gaz sulfureux et le chlorure d'alcoyle correspondant :

$$ROSOCl = RCl + SO^2$$

avec des quantités très faibles de chlorure de thionyle et de sulfite neutre :

$$2ROSOCl = SOCl^2 + SO(OR)^2$$

Cette seconde réaction explique qu'il soit nécessaire d'employer un léger excès de chlorure de thionyle relativement aux proportions équimoléculaires pour transformer les sulfites neutres d'alcoyle en chlorosulfites par l'action du chlorure de thionyle.

Lorsqu'on soumet par exemple le chlorosulfite de n-butyle à l'action prolongée de la chaleur (la décomposition commence vers 120°), on obtient principalement du chlorure de n-butyle et du gaz sulfureux, avec de faibles quantités de chlorure de thionyle et de sulfite neutre de butyle. La décomposition du chlorosulfite de n-butyle par la chaleur, assez lente pour le produit pur, est accélérée très notablement par la présence de l'aldéhyde benzoïque.

Les températures de décomposition des chlorosulfites d'alcoyle sont abaissées par la présence de la pyridine, qui accélère en outre fortement la vitesse de décomposition. C'est ainsi que le chlorosulfite d'éthyle dont la décomposition commence seulement vers 100°, se décompose déjà à 18°, en présence d'une molécule de pyridine ; le chlorosulfite de n-butyle qui se décompose très lentement quand on le chauffe à 120-130°, se décompose très rapidement à partir de 45-46° en présence de la pyridine. La variation de ces températures de décomposition avec la nature du radical alcoyle a déjà été utilisée par l'un de nous (9) pour la comparaison des mobilités des radicaux (voir aussi le mémoire suivant, p. 1075).

Les chlorosulfites d'alcoyle interviennent aussi, au moins partiellement, dans la préparation des chlorures d'alcoyle par la méthode de Darzens (10), méthode particulièrement utile pour l'obtention des chlorures d'alcoyle secondaire. On sait que cette préparation consiste à traiter un mélange équimoléculaire d'alcool et de pyridine par une proportion équimoléculaire de chlorure de thionyle, puis à chauffer le tout jusqu'à ce que le gaz sulfureux cesse de se dégager. Dans certains cas (alcool benzylique, phénylalcoylcarbinols) la réaction paraît être une réaction de chloruration directe, car le chlorure d'alcoyle est produit à une température inférieure à la température de décomposition du chlorosulfite ; dans d'autres cas (alcools secondaires aliphatiques) il semble y avoir à la fois chloruration directe et formation intermédiaire de chlorosulfite, ce dernier devant alors être décomposé par la chaleur ; dans le cas des alcools primaires aliphatiques, il se forme d'abord le chlorosulfite qui est ensuite décomposé par la chaleur. Ce

(9) P. Carré, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 1835.
(10) Darzens, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1314.
(11) P. Carré et P. Mauclère, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1931, t. **49**, p. 1150.

mode de préparation des dérivés chlorés est applicable aux alcools polyatomiques ; il permet, comme l'ont montré P. Carré et P. Mauclère (11) d'effectuer une chloruration progressive de ces alcools.

Les chlorosulfites d'alcoyle sont très facilement décomposés par l'eau pour régénérer l'alcool correspondant avec production de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique :

$$R.OSOCl + H^2O = R.OH + SO^2 + ClH$$

Ils réagissent avec les alcools; et avec les phénols, plus facilement en présence de pyridine, pour donner des sulfites neutres symétriques ou dissymétriques ; cette réaction est utilisée pour la préparation des sulfites mixtes (voir III).

Ils décomposent l'acide formique, dès la température ordinaire, suivant la réaction :

$$R.OSOCl + H.CO^2H = R.OH + SO^2 + CO + ClH$$

Ils ne paraissent pas réagir avec les acides homologues de l'acide formique, mais si l'on effectue la réaction en présence d'une proportion équimoléculaire de pyridine, l'acide peut se trouver transformé en éther sel de l'alcoyle correspondant au chlorosulfite. C'est ainsi que si l'on ajoute un mélange équimoléculaire d'acide benzoïque et de pyridine dissous dans l'éther anhydre à une solution de chlorosulfite de *n*-butyle dans l'éther anhydre, il se produit un précipité de chlorhydrate de pyridine, sans dégagement de gaz sulfureux. Il se forme alors très probablement l'anhydride mixte benzoylalcoylsulfureux $C^6H^5.CO.O.SO.O.R$; lorsqu'on filtre le chlorhydrate de pyridine, puis que l'on distille la solution éthérée, il se dégage du gaz sulfureux, si l'on continue de chauffer au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz sulfureux, puis que l'on élimine l'acide benzoïque non transformé par un lavage alcalin, on obtient, par distillation de la partie insoluble dans les alcalis, du benzoate de *n*-butyle avec un bon R[t]. Le chlorosulfite se comporte ici comme un agent d'alcoylation.

Ce fait nous avait conduit à penser que la réaction des chlorosulfites d'alcoyle sur les amines primaires permettrait de transformer celles-ci en amines secondaires, sans formation d'amines tertiaires, par la production intermédiaire d'alcoxysulfinamides R.O.SO.NH.R' dont la décomposition donnerait du gaz sulfureux et l'amine secondaire R'NHR.

Lorsqu'on traite une solution de 2 molécules d'aniline dans l'éther anhydre par une solution éthérée d'une molécule de chlorosulfite d'éthyle, il y a précipitation de chlorhydrate d'aniline. La solution éthérée, filtrée du chlorhydrate d'aniline, dégage du gaz sulfureux à la température ordinaire, mais par distillation des produits formés on ne trouve qu'une quantité très faible d'éthylaniline, on obtient principalement du sulfite neutre d'éthyle et de la thionylaniline, par suite d'une réaction analogue à celle déjà signalée par Blaise et Montagne (12) dans le cas des chlorosulfites des chlorures d'acides dérivés des acides-alcools.

(12) Blaise et Montagne, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1174.

Ces résultats peuvent s'interpréter par les réactions :

$$2C^2H^5OSOCl = SOCl^2 + SO(OC^2H^5)^2$$
$$SOCl^2 + 3C^6H^5NH^2 = C^6H^5N{=}SO + 2C^6H^5.NH^2.ClH$$

en accord avec la dissociation des chlorosulfites d'alcoyle en chlorure de thionyle et sulfite neutre d'alcoyle, ou bien, par les réactions :

$$C^2H^5OSOCl + 2C^6H^5NH^2 = C^2H^5OSO.NH.C^6H^5 + C^6H^5NH.ClH$$
$$2C^2H^5OSO.NH.C^6H^5 = SO(OC^2H^5)^2 + C^6H^5N{=}SO + C^6H^5.NH^2$$

en accord avec la production de gaz sulfureux et d'une petite quantité d'éthylaniline qui proviendrait de la décomposition de l'éthoxysulfinanilide $C^2H^5OSO.NH.C^6H^5$ formée intermédiairement, mais qu'il nous a été impossible d'isoler, et dont l'existence est rendue vraisemblable par la réaction analogue observée avec les chlorosulfites d'aryle (voir plus loin).

Si l'on traite de même l'aniline par le chlorosulfite de *n*-butyle, en solution éthérée, on n'observe pas de dégagement de gaz sulfureux, on ne trouve pas de butylaniline, et l'on obtient ici de la thionylaniline et de l'alcool butylique, par suite de la réaction du sulfite neutre de butyle sur l'aniline, au cours de la distillation, suivant :

$$SO(OC^4H^9)^2 + C^6H^5NH^2 = C^6H^5N{=}SO + 2C^4H^9OH$$

réaction que nous avons vérifiée en distillant un mélange équimoléculaire de sulfite neutre de butyle et d'aniline.

II. — Chlorures d'acides arylsulfureux ou chlorosulfites d'aryle.

Le chlorure de l'acide phénylsulfureux, ou chlorosulfite de phényle $C^6H^5.OSOCl$, obtenu récemment par Battegay et Deuivelle (13), était, jusqu'à présent, le seul représentant connu de cette classe de composés.

Nous avons étudié la préparation des chlorosulfites d'aryle par des réactions analogues à celles qui permettent d'obtenir les chlorosulfites d'alcoyle, c'est-à-dire par l'action de chlorure de thionyle sur les phénols libres ou sur leurs dérivés sodés, et par l'action du pentachlorure de phosphore ou du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'aryle.

1° *Action du chlorure de thionyle sur le phénol.* — La réaction du chlorure de thionyle sur le phénol pur ne permet pas de préparer le chlorosulfite de phényle.

Cette réaction fut d'abord étudiée par Carius (14) qui ne réussit

(13) Battegay et Denivelle, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 492.
(14) Carius, *Lieb. Ann. Chem.*, 1859, t. **111**, p. 93.

pas à isoler de composé défini. Plus tard, Tassinari (15), puis Voswinkel (16) obtinrent par cette réaction, plusieurs produits dont un seul a été identifié, le *sulfure de p.p'-dioxydiphényle* $(C^6H^4OH)^2S$. Voswinkel explique la formation de ce sulfure par une dissociation préalable du chlorure de thionyle avec production de chlorure de soufre Cl^2S, qui réagirait ensuite sur le phénol. Cette interprétation est assez peu vraisemblable, car la dissociation du chlorure de thionyle ne commence que vers 150°, et la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol se produit dès la température ordinaire.

Nous avons réussi à démontrer que la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol fournit d'abord du chlorure de trioxytriphénylsulfonium, suivant l'équation (A) :

$$\text{(A)}\qquad 3C^6H^5OH + 2SOCl^2 = (OH\ C^6H^4)^3SCl + SO^2 + 3ClH$$

et que le sulfure de *p.p'*-dioxydiphényle provient de la décomposition de ce chlorure selon l'équation (B) :

$$\text{(B)}\qquad (OH.C^6H^4)^3SCl = (C^6H^4OH)^2S + C^6H^4(OH)(Cl)$$

Si l'on fait réagir, à la température ordinaire, des proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle et de phénol, ou mieux, 3 molécules de phénol et 2 molécules de chlorure de thionyle jusqu'à cessation du dégagement gazeux, on peut isoler, par lavage à l'éther anhydre, une substance insoluble dans l'éther, extrêmement hygroscopique, se liquéfiant presque immédiatement à l'air, et qui a été caractérisée par son dérivé tribenzoylé. Si l'on traite la solution de cette substance dans la pyridine par le chlorure de benzoyle on obtient un dér. tribenzoylé qui a été isolé à l'état de chloroplatinate fusible à 165-168° ; ce chloroplatinate est identique avec le *chloroplatinate du chlorure de tribenzoyltrioxytriphénylsulfonium* $[(C^6H^5CO\cdot O.C^6H^4)^3SCl]^2PtCl^4$, obtenu par Smiles et Le Rossignol (17) au moyen du produit de condensation du sulfoxyde de *p.p'*-dioxydiphényle $(OH\text{-}C^6H^4)^2SO$ avec le phénol. Si l'on traite par le chlorure de benzoyle la solution de la même substance dans la soude on obtient le *dérivé tétrabenzoylé de l'hydrate de trioxytriphénylsulfonium* $(C^6H^5CO.OC^6H^4)^3SOCO.C^6H^5 + H^2O$, qui cristallise en tables fusibles à 35°, et qui cristallise anhydre, dans l'éther de pétrole, en petits cristaux fusibles à 128°.

Le chlorure de trioxytriphénylsulfonium se forme probablement par le mécanisme suivant : le chlorure de thionyle réagirait d'abord avec le phénol pour former un chlorure d'acide sulfinique qui se transposerait dans la forme quinonique, avec perte d'acide chlorhydrique, selon (1)

$$\text{(1)}\qquad C^6H^5OH + SOCl^2 = ClH + OH.C^6H^4.SOCl \rightarrow ClH + O{=}C^6H^4{=}SO$$

(15) TASSINARI, *Gazz. chim. ital.*, 1890, t. **20**, p. 362.
(16) VOSWINKEL, *Pharm. Zeit.*, 1895, t. **40**, p. **241**.
(17) SMILES et LE ROSSIGNOL, *J. Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 697, 705.

ce dérivé quinonique étant ensuite condensé avec le phénol par l'action du chlorure de thionyle pour conduire au chlorure de trioxyphénylsulfonium, selon les équatious (2)

$$(2) \begin{cases} O{=}C^6H^4{=}SO + 2C^6H^5OH + SOCl^2 = \\ \qquad\qquad O{=}C^6H^4{=}S(C^6H^4OH)^2 + SO^2 + 2ClH \\ O{=}C^6H^4{=}S(C^6H^4OH)^2 + ClH = (OH.C^6H^4)^3SCl \end{cases}$$

La résultante des équations (1) et (2) correspond bien à l'équation (A) ci-dessus. Ce mécanisme est confirmé par les faits suivants : le dégagement du gaz sulfureux n'apparaît qu'un certain temps après que le dégagement de l'acide chlorhydrique a commencé. La quantité de gaz dégagée se rapproche de celle exigée par la réaction A, même lorsque la réaction est effectuée avec des proportions équimoléculaires de phénol et de chlorure de thionyle. Si l'on fait bouillir avec l'eau le produit en cours de réaction, on trouve, dans la partie aqueuse, une quantité notable d'acide sulfurique qui provient vraisemblablement de l'oxydation du gaz sulfureux par le composé quinonique.

Lorsqu'on soumet à la distillation dans le vide le produit de la réaction du chlorure de thionyle sur le phénol, il distille un mélange de chlorophénols ortho et para dans lequel domine l'isomère para ; il reste du sulfure de *p p'*-dioxydiphényle, fusible à 148° après purification. La présence d'une petite quantité d'*o*-chlorophénol, à côté du *p*-chlorophénol, indique que la réaction (1) qui se produit en majeure partie en para, a lieu aussi eu ortho.

Il est cependant possible d'obtenir une petite quantité de chlorosulfite lorsqu'on effectue la réaction de chlorure de thionyle sur le phénol en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine. Si l'on mélange des proportions équimoléculaires de phénol, de pyridine et de chlorure de thionyle, dans l'éther anhydre, et si, après 24 heures de contact, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec afin d'assurer la précipitation totale de la pyridine à l'état de chlorhydrate, on peut, par rectification dans le vide, isoler une petite quantité de chlorosulfite de phényle. La réaction, excellente pour la préparation du sulfite neutre de phényle, lorsqu'elle est effectuée entre une molécule de chlorure de thionyle et 2 molécules de phénol, en présence de 2 molécules de pyridine, n'est pas à conseiller pour la préparation du chlorosulfite de phényle, ni en général des chlorosulfites d'aryle.

2° *Action du chlorure de thionyle sur les phénates alcalins.* — La réaction du chlorure de thionyle sur le phénate de sodium sec, dans le toluène est celle utilisée par Battegay et Denivelle (12) pour obtenir le chlorosulfite de phényle. Elle donne toujours, à côté du chlorosulfite de phényle, une quantité notable de sulfite neutre de phényle, même lorsqu'on opère avec uu certain excès de chlorure de thionyle (1,5 molécules de chlorure de thionyle pour une molécule de phénate de sodium). Le Rt en chlorosulfite peut être amélioré lorsqu'on abandonne le produit brut de la réaction un temps suffisant pour permettre à l'excès de chlorure de thionyle de réagir sur le sulfite neutre de phényle.

Cette méthode nécessite la préparation du phénate de sodium sec, elle est d'une application moins facile que celle fournie par la réaction du chlorure de thionyle sur le sulfite neutre de phényle préparé au moyen du phénol, ainsi qu'il est dit plus loin (voir 4°).

3° *Action du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'aryle.* — Les sulfites neutres d'aryle se comportent, vis-à-vis du pentachlorure de phosphore, d'une façon différente des sulfites neutres d'alcoyle.

Nous avions espéré que la réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'aryle nous permettrait d'obtenir les chlorosulfites correspondants, selon l'équation :

$$SO(OAr)^2 + Cl^5P = POCl^3 + ArCl + ArOSOCl$$

et que, par l'action d'une seconde molécule de pentachlorure de phosphore, il serait possible de transformer finalement la totalité du sulfite neutre d'aryle en chlorure correspondant, selon :

$$ArOSOCl + Cl^5P = POCl^3 + SOCl^2 + ArCl$$

réactions qui, appliquées au sulfite neutré de β-naphtyle (lequel s'obtient facilement au moyen du β-naphtol et du chlorure de thionyle, en présence de pyridine), auraient apporté une préparation commode du β-chloronaphtalène.

Aucune de ces prévisions ne s'est trouvée réalisée.

L'étude de la réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres de phényle et de β-naphtyle nous a montré que cette réaction a lieu selon l'équation (A) :

$$\text{(A)} \qquad 2SO(OAr)^2 + Cl^5P = 2SOCl^2 + ArCl + PO(OAr)^3$$

Lorsqu'on traite une molécule de sulfite neutre de phényle par une molécule de pentachlorure de phosphore, on constate que la première moitié seulement de la molécule de pentachlorure de phosphore paraît réagir ; par distillation du produit de la réaction on obtient du chlorure de thionyle, puis un peu de chlorure de phényle mélangé d'oxychlorure et de pentachlorure de phosphore, il reste du phosphate de phényle impur.

Si l'on ajoute, peu à peu, 21 grammes de pentachlorure de phosphore (1/10 de molécule) à 47 grammes de sulfite neutre de phényle (2/10 de molécule) en maintenant la température au voisinage de la température ordinaire, puis que l'on distille, on obtient d'abord 19 à 20 grammes de chlorure de thionyle et une trace seulement d'oxychlorure de phosphore, en poursuivant la distillation dans le vide on recueille 8 à 9 grammes de chlorure de phényle, le résidu fournit 29 grammes de phosphate de phényle.

Nous avons essayé d'éclaircir le mécanisme de la réaction (A) et de voir, dans le cas du phosphate de phényle, si elle était la résultante des trois réactions :

$$\text{(1)} \qquad (C^6H^5O)^2SO + Cl^5P = POCl^3 + C^6H^5Cl + C^6H^5OSOCl$$

$$\text{(2)} \quad 3(C^6H^5OSOCl) + POCl = PO(OC^6H^5)^3 + 3SOCl^2$$

$$\text{(3)} \qquad (C^6H^5O)^2SO + SOCl^2 = 2C^6H^5OSOCl$$

ou bien, si l'oxychlorure de phosphore produit dans la réaction (1) réagissait aussi sur le sulfite neutre de phényle selon :

(4) $$3(C^6H^5O)^2SO + 2POCl^3 = 2PO(OC^6H^5)^3 + 3SOCl^2$$

Les expériences suivantes montrent que la réaction (A) doit être la résultante des réactions (1), (2) et (3) et que la réaction (4) ne doit pas concourir à la formation du phosphate de phényle dans les conditions ci-dessus.

Si l'on mélange 16 grammes de chlorosulfite de phényle avec 5 grammes d'oxychlorure de phosphore, soit 3 molécules du premier pour une molécule du second, il ne paraît pas se produire de réaction à la température ordinaire, mais si l'on chauffe légèrement au bain-marie, il se forme bientôt du chlorure de thionyle et du phosphate de phényle. La facilité de cette réaction empêche de séparer le chlorosulfite de phényle et l'oxychlorure de phosphore résultant de la réaction (1), en sorte que la réaction du pentachlorure de phosphore sur le sulfite neutre de phényle ne peut constituer une préparation du chlorosulfite de phényle.

D'autre part, le chlorure de thionyle réagit, dès la température ordinaire sur le sulfite neutre de phényle pour donner le chlorosulfite de phényle (voir 4°). Par contre, l'oxychlorure de phosphore ne réagit pas sur le sulfite neutre de phényle au-dessus de 110 à 120° ; si l'on chauffe vers 120-130°, un mélange de sulfite neutre de phényle (21 grammes) et d'oxychlorure de phosphore (9 grammes), il se forme bien aussi du phosphate de phényle, mais il se dégage en outre du gaz sulfureux, lequel provient vraisemblablement de la décomposition du chlorosulfite de phényle qui peut aussi prendre naissance dans ces conditions.

Ces résultats indiquent que la réaction (A), qui se produit au voisinage de la température ordinaire, doit être la résultante des réactions (1), (2) et (3) seulement.

Le sulfite neutre de β-naphtyle se comporte, vis-à-vis du pentachlorure de phosphore, d'une manière analogue au sulfite neutre de phényle. La réaction est plus vive et il est bon de la modérer par dilution des matières réagissantes dans un solvant, le chloroforme par exemple. Cette réaction fournit principalement du phosphate de β-naphtyle avec une petite quantité de β-chloronaphtalène. Lorsqu'elle est effectuée sans solvant elle s'emballe très facilement, et, dans ce cas, on trouve aussi un peu de binaphtol, fusible à 215°, parmi les produits formés.

4° *Action du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'aryle.* — Le chlorure de thionyle réagit facilement sur les sulfites neutres d'aryle, selon l'équation :

$$SO(OAr)^2 + SOCl^2 = 2ArOSOCl$$

L'application de cette réaction fournit la préparation la meilleure et la plus facile des chlorosulfites d'aryle, les sulfites neutres d'aryle s'obtenant eux-mêmes très aisément.

Le *chlorosulfite de phényle*, $C^6H^5.OSOCl$, s'obtient à partir du phénol, de la façon suivante :

Le phénol est d'abord transformé en sulfite neutre de phényle suivant le mode opératoire indiqué par Richter (18) : on dissout 47 grammes de phénol et 39,5 g. de pyridine dans 250 cm³ de sulfure de carbone, puis on ajoute, en refroidissant, une solution de 30 grammes de chlorure de thionyle (soit une molécule de chlorure de thionyle pour 2 molécules de phénol et 2 molécules de pyridine), dans 75 cm³ de sulfure de carbone; on filtre le chlorhydrate de pyridine. La solution de sulfite neutre de phényle ainsi obtenue est additionnée de 33 grammes de chlorure de thionyle (soit un excès de 10 0/0 par rapport à la quantité théorique) dilué dans 50 cm³ de sulfure de carbone; on laisse reposer 24 heures à la température ordinaire, puis on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec pour assurer la précipitation totale de la pyridine; on filtre et on distille dans le vide le sulfure de carbone ainsi que l'excès du chlorure de thionyle. Il reste le chlorosulfite de phényle qui peut être utilisé directement lorsqu'il est destiné à d'autres réactions.

Ainsi qu'il a été montré par Battegay et Denivelle (12) le chlorosulfite de phényle est un liquide fumant à l'air qui distille vers 95° sous 13 millimètres, sans décomposition quand il est pur; s'il conserve une trace de pyridine il ne peut être distillé sans décomposition.

On obtient de même les chlorosulfites d'*o*-, de *m*- et de *p*-crésyle, de *p*-chlorophényle, d'α- et de β-naphtyle, etc..., tous liquides, sauf le chlorosulfite d'α-naphtyle qui se sépare de sa solution dans l'éther en cristaux qui se résinifient rapidement quand on essaie de les isoler. L'un de nous se propose de revenir prochainement sur ces diverses chlorosulfites d'aryle.

En résumé, les phénols se comportent, vis-à-vis du chlorure de thionyle, d'une façon assez différente des alcools. La réaction du pentachlorure de phosphore sur les sulfites neutres d'aryle ne convient pas à la préparation des chlorosulfites d'aryle. La réaction du chlorure de thionyle sur les sulfites neutres d'aryle est celle qui fournit le plus facilement les chlorosulfites d'aryle avec les R[ts] les meilleurs.

5° *Propriétés des chlorosulfites d'aryle.* — Les chlorosulfites d'aryle sont plus ou moins stables vis-à-vis de la chaleur, selon la nature du radical Ar. La décomposition par la chaleur de ces chlorosulfite, seuls ou en présence de pyridine, paraît beaucoup plus complexes que la décomposition des chlorosulfites d'alcoyle. Tandis que la décomposition des chlorosulfites d'alcoyle fournit les chlorures d'alcoyle correspondants, très souvent avec d'excellents R[ts], la décomposition des chlorosulfites d'aryle ne donne pas les chlorures d'aryle correspondants.

Battegay et Denivelle ont montré (12) que la poudre de zinc catalyse la décomposition du chlorosulfite de phényle en gaz sulfureux et chlorure de phényle. Nous avons essayé d'appliquer ce mode de décomposition au chlorosulfite de β-naphtyle sans réussir à obtenir un R[t] convenable en β-chloronaphtalène, bien que l'addition d'une faible quantité de poudre de zinc au chlorosulfite de

(18) Richter, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1916, t. 49, p. 2339.

β-naphtyle détermine immédiatement un dégagement abondant de gaz sulfureux.

Les chlorosulfites d'aryle se comportent aussi d'une façon différente des chlorosulfites d'alcoyle vis-à-vis du pentachlorure de phosphore (voir plus haut 3°).

Par contre ils se comportent d'une manière identique aux chlorosulfites d'alcoyle vis-à-vis de l'eau, des acides, des alcools, des phénols et de l'aniline.

Ils sont décomposés par l'eau suivant :

$$ArOSOCl + H^2O = ArOH + ClH + SO^2$$

avec des facilités diverses selon la nature du radical Ar. C'est ainsi que la décomposition par l'eau du chlorosulfite de phényle est instantanée à la température ordinaire, tandis que la décomposition du chlorosulfite d'*o*-crésyle ne se produit qu'après quelques minutes, et que dans le cas du chlorosulfite d'α-naphtyle la décomposition n'a lieu qu'en chauffant légèrement avec l'eau.

Ils réagissent aussi très aisément avec l'acide formique suivant :

$$ArOSOCl + H.CO^2H = ArOH + SO^2 + CO + ClH$$

Ils se comportent aussi d'une manière analogue aux chlorosulfites d'alcoyle vis-à-vis de l'ac. benzoïque. La réaction du chlorosulfite de β-naphtyle sur l'acide benzoïque, en présence d'une molécule de pyridine, conduit au benzonaphtol, avec un excellent Rt. Lorsqu'on ajoute un mélange équimoléculaire d'acide benzoïque et de pyridine, dissous dans l'éther anhydre, à une solution de chlorosulfite de β-naphtyle dans l'éther anhydre, il se produit un précipité de chlorhydrate de pyridine sans dégagement de gaz sulfureux; il se forme alors très probablement l'anhydride mixte benzoyl-β naphtylsulfureux $C^6H^5.CO.O.SO.OC^{10}H^7$, qui reste en solution dans l'éther; par distillation de cette solution éthérée, séparée du chlorhydrate de pyridine, on constate déjà un dégagement de gaz sulfureux ; le résidu, chauffé au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux, et purifié par cristallisation dans l'alcool, fournit le benzonaphtol.

Les chlorosulfites d'aryle réagissent sur les alcools et sur les phénols, en présence de pyridine, pour donner des sulfites neutres symétriques ou dissymétriques (voir III).

Ils réagissent avec l'aniline, en solution éthérée, pour donner une réaction analogue à celle obtenue avec le chlorosulfite d'éthyle. L'addition de chlorosulfite de phényle à une solution éthérée d'aniline produit un précipité de chlorhydrate d'aniline; de la solution éthérée, on peut obtenir de la thionylaniline et du sulfite neutre de phényle, et une faible quantité de diphénylamine; cette dernière se forme très probablement par l'intermédiaire d'une phénoxysulfinanilide $C^6H^5OSO.NH.C^6H^5$, qui se décomposerait en gaz sulfureux et diphénylamine. En effet, dans le cas de la réaction du chlorosulfite de *p*-tolyle sur l'aniline, il a été possible d'isoler, par évaporation rapide de la solution éthérée dans le vide, une subs-

tance très instable, en cristaux fusible sà 40° avec décomposition, et dont la composition se rapproche de celle d'une *p-crésoxysulfinanilide* $CH^3.C^6H^4.OSO.NH.C^6H^5$; le dosage du soufre a toujours donné des résultats inférieurs aux chiffres théoriques, car ce composé dégage déjà du gaz sulfureux à la température ordinaire, il est très hygrométrique et est immédiatement décomposé par l'eau en gaz sulfureux, *p*-crésol et aniline.

III. — Éthers sulfureux mixtes.

Un petit nombre d'éthers sulfureux mixtes SO(OR)(OR'), ont été préparés jusqu'à présent.

Carius (19), en faisant réagir sur le méthylate de sodium, et sur l'isoamylate de sodium, le chlorure de l'acide éthylsulfonique de Gerhardt et Chancel (2), avait obtenu deux substances qu'il considérait comme étant respectivement, le sulfite mixte de méthyle et d'éthyle, et le sulfite mixte d'éthyle et d'isoamyle; étant donné leur mode de formation ces substances sont très probablement les éthylsulfonates de méthyle et d'isoamyle.

Plus récemment, Bourgeois et Van der Casteele (7) ont utilisé la réaction d'un chlorosulfite d'alcoyle R.OSOCl sur un alcool R'OH pour préparer les sulfites mixtes de méthyle et d'éthyle, de méthyle et d'isoamyle, d'éthyle et d'isoamyle.

Aucun sulfite mixte contenant un radical alcoyle secondaire ou tertiaire, ou aryle, n'avait encore été préparé.

Les études précédentes sur les chlorosulfites d'alcoyle et d'aryle nous ont conduit à préparer un assez grand nombre de sulfites mixtes, soit pour confirmer l'existence des chlorosulfites, soit pour démontrer leur présence.

1° *Sulfites mixtes d'alcoyle.* — Les sulfites mixtes d'alcoyle s'obtiennent par l'action d'un chlorosulfite d'alcoyle ROSOCl sur un alcool R'OH dont le radical R' est différent de l'alcoyle R du chlorosulfite :

$$R.OSOCl + R'OH = SO(OR)(OR') + ClH$$

Cette réaction se produit le plus souvent dès la température ordinaire, elle est plus ou moins rapide selon la nature des radicaux R et R'. Elle a lieu beaucoup plus facilement, et devient à peu près instantanée, lorsqu'elle est effectuée en présence d'une molécule de pyridine. On opère ainsi :

On dissout une molécule de chlorosulfite dans 5 fois son poids d'éther anhydre; on fait d'autre part une solution d'un mélange équimoléculaire de l'alcool R'OH et de pyridine dans 3 fois le poids d'éther anhydre; puis on verse peu à peu l'une des solutions dans l'autre en évitant soigneusement d'atteindre la température à laquelle le chlorosulfite se décompose en présence de pyridine; si l'alcool mis en jeu est facilement déshydratable il est préférable d'ajouter la solution d'alcool et de pyridine à la solution de chlo-

(19) Carius, *Lieb. Ann. Chem.*, 1859, t. 111, p. 95, 101.

rosulfite. Il se produit immédiatement un précipité de chlorhydrate de pyridine; si la précipitation de la pyridine est incomplète, on achève cette précipitation aussi exactement que possible au moyen d'une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther anhydre; on filtre le chlorhydrate de pyridine, on distille l'éther et on rectifie le sulfite mixte dans le vide.

Lorsque le chlorosulfite d'alcoyle, peut être formé en présence de pyridine il n'est pas indispensable d'isoler d'abord le chlorosulfite. Il est alors possible d'obtenir plus rapidement les sulfites mixtes d'alcoyle de la manière suivante indiquée par P. Carré et P. Mauclère (20).

On mélange une molécule de l'un des alcools avec une molécule de pyridine, on refroidit vers 0°, et on ajoute peu à peu, au voisinage de 0° une molécule de chlorure de thionyle. On laisse reposer 24 heures. Il s'est alors formé le chlorosulfite de cet alcool (avec un peu de sulfite neutre), on lui ajoute une molécule d'un autre alcool, puis en refroidissant, une molécule de pyridine, ou directement le mélange équimoléculaire d'alcool et de pyridine. Le chlorosulfite est transformé eu sulfite mixte. On reprend par l'eau glacée qui dissout le chlorhydrate de pyridine, tandis que le sulfite mixte se sépare sous la forme d'une huile qui est décantée, séchée sur le sulfate de sodium anhydre, puis rectifiée dans le vide. Dans le cas où la consistance du mélange rend l'opération difficile on effectue les reactions précédentes dans l'éther anhydre.

Le plus souvent, il est préférable de former d'abord le chlorosulfite qui est le plus stable. C'est ainsi que pour préparer le sulfite mixte d'éthyle et de *n*-butyle, ou formera d'abord le chlorosulfite de *n*-butyle (plus stable que le chlorosulfite d'éthyle) que l'on fait réagir ensuite sur l'alcool éthylique en présence de la pyridine. Dans le cas des sulfites mixtes d'alcoyle primaire et d'alcoyle secondaire ou tertiaire, il est en général plus simple de faire réagir le chlorosulfite d'alcoyle primaire sur l'alcool secondaire ou tertiaire, car la préparation des chlorosulfites d'alcoyle primaire est plus facile et plus rapide que celle des chlorosulfites d'alcoyle secondaire ou tertiaire. Il est à remarquer que la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool butylique tertiaire, en présence de pyridine, ne forme qu'une faible quantité de chlorosulfite et fournit principalement le chlorure de butyle tertiaire, et que d'autre part il est possible d'obtenir un sulfite mixte d'alcoyle et de butyle tertiaire, avec un bon R^t, par l'action d'un chlorosulfite d'alcoyle sur l'alcool butylique tertiaire en présence de pyridine; les chlorosulfites ne sont donc pas des agents de chloruration aussi énergiques que le chlorure de thionyle.

Lorsque les sulfites mixtes d'alcoyle ont servi à identifier les chlorosulfites d'alcoyle non distillables sans décomposition, ils ont été préparés de deux façons, par l'action des chlorosulfites de chacun des alcoyles R.OSOCl et R'.OSOCl, sur chacun des alcools R'.OH et R.OH correspondant à l'autre radical alcoylé.

Lors de la rectification de ces substances on obtient toujours, à

(20) P. Carré et P. Mauclère, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1738.

côté du sulfite mixte, une quantité plus ou moins grande des sulfites symétriques correspondants. Cela tient à ce que, par l'action de la chaleur, il se produit une décomposition partielle des sulfites dissymétriques en sulfites symétriques, suivant :

$$2SO(OR)(OR') = SO(OR)^2 + SO(OR')^2$$

Si l'on rectifie un trop grand nombre de fois, le R' en sulfite mixte diminue après chaque rectification, et on ne trouve plus finalement que des sulfites symétriques. Aussi les sulfites mixtes obtenus ne sont pas rigoureusement purs, ils donnent cependant à l'analyse des chiffres assez satisfaisants; leurs compostitions ont été vérifiées par saponification au moyen de la potasse alcoolique et dosage du sulfite de potassium formé par la méthode iodométrique.

Nous avons préparé les sulfites mixtes suivants :

Sulfite de méthyle et d'éthyle, $SO(OCH^3)(OC^2H^5)$, (chlorosulfite d'éthyle sur alcool méthylique), liquide distillant à 140-143°.

Sulfite de méthyle et de n-butyle, $SO(OCH^3)(OC^4H^9)$, (chlorosulfite de *n*-butyle sur alcool méthylique), liquide distillant à 86-88° sous 14 mm.

Sulfite d'éthyle et de n-butyle, $SO(OC^2H^5)(OC^4H^9)$, (chlorosulfite de *n*-butyle sur alcool éthylique), liquide distillant à 94-96° sous 14 mm. — Dosage de S, trouvé, 19,4 0/0; calculé, 19,27 0/0.

Sulfite de n-propyle et de n-butyle, $SO(OC^3H^7)(OC^4H^9)$, (chlorosulfite de *n*-butyle sur alcool *n*-propylique), liquide distillant à 102-104° sous 15 mm.

Sulfite de β-chloréthyle et de n-butyle, $SO(OCH^2.CH^2Cl)(OC^4H^9)$, (chlorosulfite de β-chloréthyle sur alcool *n*-butylique), liquide distillant à 149-152° sous 40 mm. — Dosage de S, trouvé, 15,8 0/0; calculé, 15,96.

Sulfite d'allyle et de n-butyle, $SO(OCH^2.CH{=}CH^2)(OC^4H^9)$, (chlorosulfite de *n*-butyle sur alcool allylique), liquide distillant à 92-94° sous 18 mm. — Dosage de S, trouvé, 17,75 0/0; calculé, 17,97 0/0.

Sulfite d'allyle et de β-chloréthyle, $SO(OCH^2.CH{=}CH^2)(OCH^2.CH^2Cl)$, (chlorosulfite de β-chloréthyle sur alcool allylique), liquide distillant à 103-105° sous 22 mm. — Dosage de S, trouvé, 16,85 0/0; calculé, 17,3 0/0.

Sulfite de n-propyle et de n-heptyle, $SO(OC^3H^7)(OC^7H^{15})$, chlorosulfite de *n*-propyle sur alcool *n*-heptylique, et chlorosulfite de *n*-heptyle sur alcool *n*-propylique), liquide distillant à 148-150° sous 18 mm. — Dosage de S, trouvé, 14,27 0/0; calculé, 14,4 0/0.

Sulfite d'éthyle et de n-décyle, $SO(OC^2H^5)(OC^{10}H^{21})$, (chlorosulfite d'éthyle sur alcool *n*-décylique, et chlorosulfite de *n*-décyle sur alcool éthylique), liquide distillant à 188-190° sous 30 mm. — Dosage de S, trouvé, 12,68 0/0; calculé, 12,8 0/0.

Sulfite de méthyle et de benzyle, $SO(OCH^3)(OCH^2.C^6H^5)$, (chlorosulfite de benzyle sur alcool méthylique, et chlorosulfite de méthyle sur alcool benzylique), liquide distillant à 137-138° sous 18 mm. — Dosage de S, trouvé, 17,4 0/0; calculé, 17,2 0/0.

Sulfite d'éthyle et de benzyle, $SO(OC^2H^5)(OCH^2.C^6H^5)$, (chlorosul-

fite d'éthyle sur alcool benzylique), liquide distillant à 160-161° sous 30 mm.

Sulfite d'isopropyle et de n-butyle, $SO[OCH(CH^3)^2](OC^4H^9)$, (chlorosulfite de *n*-butyle sur alcool isopropylique, liquide distillant à 99-101° sous 21 mm. — Dosage de S, trouvé 17,9 0/0; calculé, 17,77 0/0.

Sulfite de n-propyle et de cyclohexyle, $SO(OC^3H^7)(OC^6H^{11})$, (chlorosulfite de *n*-propyle sur cyclohexanol, et chlorosulfite de cyclohexyle sur alcool *n*-propylique), liquide distillant à 175-178° sous 60 mm. — Dosage de S, trouvé, 15,2 0/0; calculé 15,5 0/0.

Sulfite de n-propyle et de butyle tertiaire, $SO(OC^3H^7)[OC(CH^3)^3]$, (chlorosulfite de *n*-propyle sur alcool butylique tertiaire, et chlorosulfite de butyle tertiaire sur alcool *n*-propylique), liquide distillant à 99-100° sous 30 mm. — Dosage de S, trouvé, 18 0/0; calculé, 17,77 0/0.

2° *Sulfites mixtes d'alcoyle et d'aryle.* — Les sulfites mixtes d'alcoyle et d'aryle s'obtiennent :

Par l'action des chlorosulfites d'aryle sur les alcools, en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine :

$$ArOSOCl + R.OH = SO(OR)(OAr) + ClH$$

ou, par l'action des chlorosulfites d'alcoyle sur les phénols en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine :

$$R.OSOCl + Ar\,OH = SO(OR)(OAr) + ClH$$

Ces réactions se produisent difficilement en l'absence de la pyridine. Ainsi, lorsqu'on met en présence le chlorosulfite de phényle et l'alcool, à la température ordinaire, le dégagement de l'acide chlorhydrique est très lent, et l'on obtient finalement un mauvais Rt en sulfite d'éthyle et de phényle. Le chlorosulfite d'éthyle et le chlorosulfite de *n*-butyle ne paraissent pas réagir sur le phénol à la température ordinaire; si l'on chauffe jusqu'à ce qu'il se produise un dégagement d'acide chlorhydrique, une partie du chlorosulfite se trouve décomposée.

Il est en général préférable d'appliquer la première réaction des chlorosulfites d'aryle sur les alcools, car les chlorosulfites d'aryle sont plus stables que les chlorosulfites d'alcoyle, en présence de la pyridine. Le mode opératoire indiqué par P. Carré et Mauclère (20) pour la préparation des sulfites mixtes d'alcoyle n'est pas à recommander dans ce cas, car la réaction de quantités équimoléculaires d'un phénol, de chlorure de thionyle et de pyridine, donne, à côté du chlorosulfite d'aryle, une forte proportion de sulfite neutre d'aryle.

Le chlorosulfite d'aryle, préparé comme il a été dit plus haut (H), est dissous dans 3 fois son poids d'éther anhydre; on lui ajoute, en refroidissant, un mélange équimoléculaire de l'alcool avec la pyridine, dilué dans 2 fois son poids d'éther anhydre, et on achève l'opération comme pour les sulfites mixtes d'alcoyle.

La secoude réaction des chlorosulfites d'alcoyle sur les phénols, eu présence de pyridine, permet également d'obtenir les sulfites mixtes d'alcoyle et d'aryle. Quand on l'emploie il faut avoir soin d'opérer à une température assez basse pour éviter la décomposition du chlorosulfite d'alcoyle en présence de pyridine. Elle est parfois d'une application plus facile et plus rapide que la première réaction, car le mode opératoire de P. Carré et Mauclère (20) peut être utilisé; mais il est difficile d'obtenir d'aussi bons R[ts] que par la réaction des chlorosulfites d'aryle sur les alcools.

Lors de la rectification des sulfites mixtes d'alcoyle et d'aryle, il se produit, comme pour les sulfites mixtes d'alcoyle, une décomposition partielle en sulfites symétriques, selon :

$$2SO(OR)(OAr) = SO(OR)^2 + SO(OAr)^2$$

ce qui fait que les composés obtenus ne sont pas non plus parfaitement purs.

Nous avons préparé les sulfites mixtes suivants :

Le *sulfite de méthyle et de phényle*, $SO(OCH^3)(OC^6H^5)$, (chlorosulfite de phényle sur alcool méthylique), liquide distillant à 128-130° sous 20 mm. — Dosage de S, trouvé, 18,8 0/0; calculé, 18,58 0/0.

Le *sulfite d'éthyle et de phényle*, $SO(OC^2H^5)(OC^6H^5)$, (chlorosulfite de phényle sur alcool éthylique), liquide distillant à 142-144° sous 25 mm.

Le *sulfite de n-butyle et de phényle*, $SO(OC^4H^9)(OC^6H^5)$ (chlorosulfite de phényle sur alcool *n*-butylique, et chlorosulfite de *n*-butyle sur phénol), liquide distillant à 170-173° sous 20 mm.

Le *sulfite d'éthyle et d'o-tolyle*, $SO(OC^2H^5)(OC^6H^4CH^3_2)$ (chlorosulfite d'*o*-tolyle sur alcool éthylique), liquide distillant à 145-147° sous 20 mm. — Dosage de S, trouvé 15,9 0/0; calculé, 16 0/0.

Le *sulfite de n-butyle et d'o-tolyle*, $SO(OC^4H^9)(OC^6H^4.CH^3_2)$ (chlorosulfite d'*o*-tolyle sur alcool *n*-butylique), liquide distillant à 170-173° sous 13 mm.

Le *sulfite de méthyle et de m-tolyle*, $SO(OCH^3)(OC^6H^4CH^3_3)$ (chlorosulfite de *m*-tolyle sur alcool méthylique), liquide distillant à 137-140° sous 25 mm. — Dosage de S, trouvé, 16,85 0/0; calculé, 17,2 0/0.

Le *sulfite d'éthyle et de m-tolyle*, $SO(OC^2H^5)(OC^6H^4.CH^3_3)$, (chlorosulfite de *m*-tolyle sur alcool éthylique), liquide distillant à 147-150°, sous 25 mm.

Le *sulfite de n-butyle et de m-tolyle*, $SO(OC^4H^9)(OC^6H^4CH^3_3)$, (chlorosulfite de *m*-tolyle sur alcool *n*-butylique, et chlorosulfite de *n*-butyle sur *m* crésol), liquide distillant à 178-180°, sous 20 mm. — Dosage de S, trouvé, 14,2 0/0; calculé, 14 0/0.

Le *sulfite de méthyle et de p-tolyle*, $SO(OCH^3)(OC^6H^4CH^3_4)$, (chlorosulfite de *p*-tolyle sur alcool méthylique), liquide distillant à 134-136°, sous 20 mm.

Le *sulfite d'éthyle et de p tolyle*, $SO(OC^2H^5)(OC^6H^4CH^3_4)$, (chloro-

sulfite de *p*-tolyle sur alcool éthylique), liquide distillant à 146-149°, sous 20 mm.

Le *sulfite de n-butyle et de p-tolyle*, $SO(OC^4H^9)(OC^6H^4CH^3_{(4)})$, (chlorosulfite de *p*-tolyle sur alcool *n*-butylique), liquide distillant à 175-177°, sous 20 mm.

Le *sulfite d'éthyle et de p-chlorophényle*, $SO(OC^2H^5)(OC^6H^4Cl_{4})$, (chlorosulfite de *p*-chlorophényle sur alcool éthylique), liquide distillant à 155-158°, sous 25 mm. — Dosage de S, trouvé, 14,61 0/0; calculé, 14,5 0/0.

Les sulfites mixtes de méthyle et d'*o*-tolyle, ainsi que les sulfites mixtes d'alcoyle et d'α- ou de β-naphtyle n'ont pu être distillés sans décomposition.

3° *Sulfites mixtes d'aryle*. — Les sulfites mixtes d'aryle s'obtiennent par l'action d'un chlorosulfite d'aryle sur un phénol, en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine :

$$ArOSOCl + Ar'OH = SO(OAr)(OAr') + ClH$$

Nous avons préparé, à titre d'exemple, le chlorosulfite de phényle et de *p*-chlorophényle, par l'action du chlorosulfite de phényle sur le *p*-chlorophénol, et aussi par l'action du chlorosulfite de *p*-chlorophényle sur le phénol, en présence d'une proportion équimoléculaire de pyridine. Le mode opératoire est identique à celui qui conduit aux sulfites mixtes d'alcoyle et d'aryle.

Le *sulfite de phényle et de p-chlorophényle*, $SO(OC^6H^5)(OC^6H^4Cl_{4})$, est un liquide distillant à 195-198° sous 16 mm. — Dosage de Cl, trouvé, 13,1 0/0, calculé, 13,2 0/0.

Au cours de sa distillation dans le vide ce sulfite mixte se transforme partiellement en sulfite neutre de phényle et en sulfite neutre de *p*-chlorophényle, dans une proportion un peu plus grande que les sulfites mixtes d'alcoyle, sans doute en raison de sa température plus élevée d'ébullition.

N° 99. — Les mobilités relatives des radicaux organiques dans leurs chlorosulfites; par M. P. CARRÉ.

(17.5.1933.)

Les chlorosulfites d'alcoyle sont décomposés par la chaleur en gaz sulfureux et chlorure d'alcoyle, à des températures variables avec la la nature de l'alcoyle. Les chlorosulfites d'aryle sont aussi décomposés par la chaleur avec dégagement de gaz sulfureux, à des températures variables avec la nature de l'aryle, mais sans donner le chlorure d'aryle correspondant, leur décomposition est plus complexe. La détermination de ces températures de décomposition nous a donné une méthode nouvelle, simple et rapide, pour la comparaison des mobilités des radicaux organiques. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux fournis par d'autres méthodes.

Les chlorosulfites d'alcoyle R.OSOCl, sont décomposés par la chaleur en gaz sulfureux SO^2, et chlorure d'alcoyle R.Cl.

Les chlorosulfites d'aryle Ar.OSOCl, sont également décomposés par la chaleur avec dégagement de gaz sulfureux, mais leur décomposition est plus complexe, elle ne donne pas le chlorure d'aryle correspondant.

Les températures de décomposition de ces substances, qui n'avaient pas encore été déterminées, ainsi que leurs vitesses de décomposition, sont variables avec la nature du radical R ou Ar; ces températures de décomposition sont notablement abaissées par la présence de la pyridine, qui accélère en outre la vitesse de décomposition.

Nous avons pensé que la détermination des températures de décomposition des chlorosulfites, en présence d'une molécule de pyridine, apporterait une méthode facile et rapide pour la comparaison des mobilités des radicaux organiques. Les chlorosulfites peuvent en effet se former d'une manière très simple, en mettant en présence des quantités équimoléculaires d'un alcool, ou d'un phénol, de chlorure de thionyle et de pyridine (voir le mémoire précédent sur les chlorosulfites d'alcoyle et d'aryle).

Nous avons choisi, de préférence à la décomposition des chlorosulfites purs, la décomposition de ces substances en présence de pyridine, car la pyridine, en accélérant la réaction, facilite souvent une détermination plus précise ; certains chlorosulfites purs, comme le chlorosulfite de *n*-butyle, sont très lentement décomposés par la chaleur, il est alors difficile d'apprécier avec exactitude la température à laquelle la décomposition commence.

Dans le cas des alcools primaires (sauf les alcools des séries benzylique et allylique) la réaction est généralement simple ; il se forme à peu près uniquement le chlorosulfite qui est ensuite décomposé en gaz sulfureux et chlorure d'alcoyle. Avec les alcools secondaires il se produit en outre une transformation directe de l'alcool en chlorure correspondant et une déshydratation de l'alcool en carbure éthylénique. Les alcools tertiaires sont en majeure partie transformés, par le chlorure de thionyle en chlorures d'alcoyles correspondants ; mais il se forme, ainsi que pour les alcools secondaires, une quantité suffisante de chlorosulfite pour qu'il soit possible d'obtenir la température de décomposition par le mode opératoire ci-dessous.

Les alcools benzyliques se comportent d'une manière un peu particulière. Par l'action du chlorure de thionyle, l'alcool benzylique pur est transformé quantitativement en chlorure de benzyle, sans production intermédiaire de chlorosulfite. Si la réaction est effectuée en présence d'une proportion équimoléculaire de pyridine, il se forme une très faible quantité de chlorosulfite, et l'on obtient encore le chlorure de benzyle avec un rendement de 90 à 95 0/0 de la théorie ; dans le cas des alcools anisylique (*p*-méthoxybenzylique) et vératrylique (diméthoxy-3.4-benzylique), les rendements en chlorures correspondants sont moins élevés. On doit remarquer que la transformation de l'alcool benzylique en chlorure de benzyle, par l'action du chlorure de thionyle, avec ou sans pyridine, se produit

à température plus basse que la décomposition du chlorosulfite de benzyle en présence de pyridine. La réaction qui donne naissance au chlorure de benzyle étant prépondérante, il faut éviter de confondre la température de cette réaction avec la température de décomposition du chlorosulfite ; le dégagement de gaz sulfureux résultant de la formation directe du chlorure de benzyle se produit au-dessous de —10°, tandis que le dégagement de gaz sulfureux provenant de la décomposition du chlorosulfite, en présence de pyridine, ne commence qu'à 34°. Le méthylphénylcarbinol se comporte de manière analogue et donne principalement le chlorure correspondant par l'action du chlorure de thionyle.

Les mêmes remarques doivent être faites pour l'alcool allylique. De même que l'alcool benzylique, cet alcool donne très peu de chlorosulfite par la réaction du chlorure de thionyle en présence de pyridine, il se forme principalement du chlorure d'allyle ; le dégagement de gaz sulfureux provenant de la transformation de l'alcool allylique en chlorure d'allyle se produit déjà au-dessous de — 10°, tandis que le dégagement de gaz sulfureux résultant de la décomposition du chlorosulfite d'allyle, en présence de pyridine ne commence qu'à 9-10°.

Dans le cas des phénols, le mode opératoire ci-dessous est également applicable ; nous avons en effet démontré, dans le mémoire précédent sur les chlorosulfites d'aryle, la formation de chlorosulfite d'aryle dans l'action du chlorure de thionyle sur le mélange équimoléculaire de phénol et de pyridine.

Les températures de décomposition des chlorosulfites, en présence de pyridine, sont obtenues de la manière suivante :

Dans un ballon communiquant avec un manomètre à mercure, on mélange, en refroidissant à température suffisamment basse, une molécule de chlorure de thionyle, une molécule de pyridine et une molécule d'alcool (ou de phénol) ; on ferme le ballon avec un bouchon portant un thermomètre dont le réservoir plonge dans le mélange, puis on chauffe lentement au bain-marie ou au bain d'huile, en notant l'accroissement de la pression avec l'élévation de la température. On trace ensuite la courbe pression-température ; cette courbe présente un point anguleux très net à la température de décomposition du chlorosulfite, par suite du dégagement de gaz sulfureux, qui produit une augmentation plus rapide de la pression.

Nous avons vérifié, dans un grand nombre de cas, que les températures de décomposition ainsi trouvées sont les mêmes que si l'on effectue la décomposition sur le chlorosulfite préparé à part, et auquel on ajoute ensuite une quantité équimoléculaire de pyridine. C'est ainsi que le chlorosulfite d'éthyle pur ne commence à se décomposer lentement qu'un peu au-dessous de 100° (il peut même être distillé en petite quantité vers 122°, avec une très légère décomposition), tandis qu'en présence de pyridine, il se décompose rapidement à partir de 18° ; le chlorosulfite d'isopropyle, qui distille à 71-73 sous 75 mm., sans altération, se décompose à 24° en présence de pyridine ; le chlorosulfite de butyle tertiaire qui se décompose à 17-18°, en présence de pyridine, ne se décompose qu'à 37-38° en l'absence de pyridine ; le chlorosulfite de benzyle, qui commence à

se décomposer vers 89°, se décompose à 34° en présence de pyridine: le chlorosulfite d'allyle commence à se décomposer à 53° quand il est pur, et à 9-10° en présence de pyridine, etc...

Le point anguleux correspondant à la température de décomposition du chlorosulfite peut être un peu moins net lorsqu'on ajoute progressivement le chlorure de thionyle au mélange d'alcool et de pyridine plutôt que d'ajouter l'alcool au mélange de chlorure de thionyle et de pyridine. Cela tient à ce que, dans le premier cas (addition du chlorure de thionyle au mélange d'alcool et de pyridine) il se produit d'abord, avec la première moitié du chlorure de thionyle, du sulfite neutre qui se transforme ensuite en chlorosulfite, assez lentement à basse température, par l'action de la seconde moitié du chlorure de thionyle ; en effet, le point anguleux devient plus net si l'on attend un certain temps avant d'effectuer la décomposition, de manière à permettre la formation d'une quantité suffisante de chlorosulfite. Il est donc préférable d'ajouter peu à peu l'alcool au mélange de chlorure de thionyle et de pyridine, il se forme de suite une proportion plus grande de chlorosulfite ; dans le cas où le mode opératoire inverse est pratiquement plus facile à réaliser, il est bon d'attendre plusieurs heures avant d'effectuer la décomposition. Dans certains cas particuliers, comme ceux des alcools beuzylique et allylique, pour lesquels le mode opératoire ci-dessus donne très peu de chlorosulfite, il peut arriver que le point anguleux correspondant à la décomposition n'apparaisse pas nettement ; il est alors préférable d'opérer sur les chlorosulfites préparés ainsi qu'il a été dit dans le mémoire précédent sur les chlorosulfites d'alcoyle.

Cette nouvelle méthode s'appliquera plus particulièrement à la comparaison des mobilités des radicaux alcoyles aliphatiques entre eux, pour lesquels on peut mettre en évidence la formation du chlorosulfite et sa décomposition en gaz sulfureux et chlorure d'alcoyle suivant :

$$R.OSOCl = SO^2 + RCl$$

Elle permettra de ranger les radicaux alcoyle par ordre d'électropositivité relativement au chlore négatif.

Elle permettra aussi de comparer les radicaux aryle entre eux, par les températures de décomposition des chlorosulfites d'aryle qui indiquent les stabilités relatives de ces composés.

Si les décompositions des chlorosulfites d'alcoyle et des chlorosulfites d'aryle ne sont pas rigoureusement comparables, les stabilités relatives de ces deux classes de composés conduisent cependant à ranger les radicaux alcoyle, d'une part, et les radicaux aryle, d'autre part, dans le même ordre que celui obtenu par d'autres procédés.

Les températures de décomposition déterminées ont été les suivantes :

Nature de l'alcool transformé en chlorosulfite	Nature du radical B du chlorure RCl formé bar décomp. du chlorosulfite	Temp. de décomposition du chlorosulfite en présence du pyridine
Méthylique	$CH^{3}-$	— 5°
Ethylique	$C^{2}H^{5}-$	18
α-Chloréthylique	$ClCH^{2}.CH^{2}-$	49-50
n-Propylique	$CH^{3}.CH^{2}.CH^{2}-$	34-35
Isopropylique	$(CH^{3})^{2}CH-$	24
α-α'-Dichloroisopropylique	$(ClCH^{2})^{2}CH-$	70
α-α'-Dibromoisopropylique	$(BrCH^{2})^{2}CH-$	59
Lactate d'éthyle	$(CH^{3})(C^{2}H^{5}CO^{2})CH-$	36
Lactate de *n*-butyle	$(CH^{3})(C^{4}H^{9}CO^{2})CH-$	45
n-Butylique	$CH^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}-$	45-46
Butylique secondaire	$(C^{2}H^{5})(CH^{3})CH-$	26
Malate d'éthyle	$(C^{2}H^{5}CO^{2})(C^{2}H^{5}CO^{2}.CH^{2})CH-$	35
Butylique tertiaire	$(CH^{3})^{3}C-$	17-18
Isobutylique	$(CH^{3})^{2}CH.CH^{2}-$	41
n-Heptylique	$CH^{3}(CH^{2})^{5}CH^{2}-$	56
Octylique secondaire	$(CH^{3})[CH^{3}(CH^{2})^{5}].CH-$	47
n-Décylique	$CH^{3}.(CH^{2})^{8}.CH^{2}-$	45-46
Cétylique	$CH^{3}.(CH^{2})^{14}.CH^{2}$	57
Allylique	$CH^{2}=CH.CH^{2}-$	9-10
Benzylique	$C^{6}H^{5}.CH^{2}-$	34
o-Nitrobenzylique	$C^{6}H^{4}(NO^{2})_{2}CH^{2}-$	64
p-Nitrobenzylique	$C^{6}H^{4}(NO^{2})_{4}CH^{2}-$	68
m-Nitrobenzylique	$C^{6}H^{4}(NO^{2})_{3}CH^{2}-$	43
p-Méthoxybenzylique	$C^{6}H^{4}(OCH^{3})_{4}CH^{2}$	65
Diméthoxy-3.4-benzylique	$C^{6}H^{3}(OCH^{3})^{2}_{3.4}CH^{2}-$	70
Méthylènedioxy-3.4-benzylique	$C^{6}H^{3}(O^{2}CH^{2})_{3.4}CH^{2}$	53
Phényléthylique	$C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}-$	66
Phénylpropylique	$C^{6}H^{5}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}-$	70
Méthylphénylcarbinol	$(CH^{3})(C^{6}H^{5})CH-$	68
Cinnamique	$C^{6}H^{5}.CH=CH.CH^{2}-$	68
Benzhydrol	$(C^{6}H^{5})^{2}CH-$	71
Benzoïne	$(C^{6}H^{5})(C^{6}H^{5}.CO)CH-$	83
Cyclohexanol	$C^{6}H^{11}$	45-46
p-Méthylcyclohexanol	$C^{6}H^{10}(CH^{3})_{4}-$	54
m-Méthylcyclohexanol	$C^{6}H^{10}(CH^{3})_{3}$	48

Nature du phénol transformé en chlorosulfite	Nature du radical aromatique Ar	Temp. de décomposition du chlorosulfite en présence de pyridine
Phénol	$C^{6}H^{5}-$	100°
o-Crésol	$C^{6}H^{4}(CH^{3})_{2}-$	108-109
p-Crésol	$C^{6}H^{4}(CH^{3})_{4}-$	110
m-Crésol	$C^{6}H^{4}(CH^{3})_{3}-$	97-98
Gaïacol	$C^{6}H^{4}(OCH^{3})_{2}-$	90
Ether monométhylique de l'hydroquinone	$C^{6}H^{4}(OCH^{3})_{4}-$	82
Ether monométhylique de la résorcine	$C^{6}H^{4}(OCH^{3})_{3}-$	90
m-Nitrophénol	$C^{6}H^{4}(NO^{2})_{3}-$	102
p-Chlorophénol	$C^{6}H^{4}Cl_{4}-$	115
α-Naphtol	$C^{10}H^{7}\alpha-$	67
β-Naphtol	$C^{10}H^{7}\beta-$	75

Ces températures de décomposition des chlorosulfites d'alcoyle en gaz sulfureux et chlorure d'alcoyle conduisent à classer les radicaux alcoyle dans l'ordre suivant de mobilité décroissante, ou d'électropositivité relativement au chlore négatif.

Radicaux tertiaires > Radicaux secondaires > Radicaux primaires (I), si l'on considère les radicaux aliphatiques possédant un même nombre d'atomes de carbone, et :

Méthyle > Ethyle > *n*-propyle > isobutyle > *n*-butyle > *n*-heptyle (II) si l'on considère les premiers termes des radicaux aliphatiques saturés primaires homologues.

On retrouve ainsi l'ordre obtenu par l'étude des vitesses de réaction des halogènes liés directement au radical, et aussi celui trouvé

par v. Braun (1) en étudiant la réaction du bromure de cyanogène sur les amines tertiaires, selon :

$$(R_1)(R_2)(R_3)N + BrCN = R_1Br + (R_2)(R_3)N.CN$$

qui permet aussi de classer les radicaux R_1 par aptitude migratrice sur un atome négatif.

L'ordre (II) est également en accord avec les résultats obtenus par M. S. Kharasch et A. L. Flenner (2), en étudiant la réaction de l'acide chlorhydrique sur les dérivés organiques dissymétriques du mercure :

$$R.Hg.R' + ClH = RH + R'HgCl \quad \text{ou} \quad R'H + RHgCl$$

qui conduit à classer les radicaux, d'après les proportions de RH et de R'H formées, dans l'ordre d'électronégativité par aptitude migratrice sur l'hydrogène positif. Ces auteurs trouvent ainsi pour l'ordre d'électronégativité relativement à l'hydrogène l'ordre (II) que nous trouvons pour l'ordre d'électropositivité relativement au chlore. Mais leurs résultats diffèrent des nôtres en ce qui concerne l'ordre (I); ils trouvent en effet pour les radicaux *n*-propyle et isopropyle l'ordre *n*-propyle > isopropyle, inverse de celui que nous obtenons.

L'ordre (II) ci-dessus diffère, pour la place des radicaux propyle, isobutyle et butyle, relativement aux radicaux méthyle et éthyle, de l'ordre :

méthyle > propyle > isobutyle > butyle > éthyle

trouvé par Tiffeneau et Lévy (3) pour les capacités affinitaires décroissantes de ces radicaux.

Nos résultats indiquent que la mobilité des radicaux aliphatiques linéaires saturés diminue avec l'accroissement du nombre d'atomes de carbone, jusqu'à C^7; elle redevient pour C^{10} sensiblement la même que pour C^4, et pour C^{16} sensiblement la même que pour C^7.

Le fait que l'on trouve pour C^{10} une mobilité supérieure à celle de C^7, alors que pour les termes inférieurs à C^7 la mobilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone n'est pas dû à ce que la température de décomposition du chlorosulfite de décyle se trouve abaissée par la pyridine d'une manière beaucoup plus prononcée que la température de décomposition des autres chlorosulfites, car le chlorosulfite de décyle pur, sans pyridine, commence à se décomposer vers 78°, c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle à laquelle le chlorosulfite de *n*-butyle commence à se décomposer.

La comparaison des températures de décomposition des chlorosulfites d'éthyle (18°) et d'α-chloréthyle (49-50°) montre que le rem-

(1) v. Braun, *Lieb. Ann. Chem.*, 1925, t. **445**, p. 201.

(2) M. S. Kharasch et A. L. Flenner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. **54**, p. 674.

(3) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 1659 et 1677.

placement de H par Cl diminue la mobilité du radical alcoyle. La différence s'accentue encore si l'on compare le radical isopropyle (21°) avec le radical α.α'-dichloroisopropyle (70°), qui contient deux atomes de chlore. L'introduction du chlore négatif dans un radical positif, en diminuant l'électropositivité de ce radical vient réduire l'aptitude migratrice de ce radical sur le chlore négatif.

La température de décomposition du chlorosulfite d'α.α'-dibromoisopropyle, qui est intermédiaire entre les températures de décomposition des chlorosulfites d'isopropyle et d'α.α'-dichloroisopropyle, indique que l'influence du brome sur la diminution de mobilité du radical isopropyle est inférieure à celle du chlore, en accord avec ce fait que le caractère négatif du chlore est plus prononcé que celui du brome.

Cette influence d'une substitution par un élément négatif se trouve confirmée par les températures de décomposition des chlorosulfites correspondant aux éthers lactiques qui sont plus élevées que la température de décomposition du chlorosulfite d'isopropyle ; le remplacement de CH^3 par CO^2R dans le radical isopropyle diminue la mobilité de ce dernier ; on remarque aussi que la diminution de mobilité produite par CO^2R est plus prononcée pour $R=C^4H^9$ que pour $R=C^2H^5$, ce qui est en accord avec l'ordre (II) trouvé pour ces radicaux, la négativité de CO^2R se trouvant abaissée plus fortement par C^2H^5 qui est plus positif que C^4H^9.

Les mêmes remarques peuvent être faites pour le chlorosulfite correspondant au malate d'éthyle dont la température de décomposition est plus élevée que celle du chlorosulfite de butyle secondaire.

La température de décomposition du chlorosulfite correspondant à la benzoïne, qui est la plus élevée de celles trouvées pour tous les alcools mis en jeu vient également confirmer l'influence des groupements négatifs sur la diminution de mobilité d'un radical positif.

Par contre, l'introduction d'une liaison éthylénique augmente la mobilité du radical alcoylé ; le radical allyle se montre plus mobile que le radical *n*-propyle. On retrouve pour le radical allyle l'ordre de mobilité allyle > éthyle, déjà obtenu par v. Braun (1), et l'ordre allyle > butyle tertiaire, indiqué par la mobilité décroissante de l'halogène lié directement au radical. Si l'on compare les mobilités des radicaux méthyle et allyle on retrouve bien l'ordre allyle > méthyle obtenu par v. Braun (1), si l'on se rapporte aux températures de décomposition des chlorosulfites purs, 53° pour le chlorosulfite d'allyle, et 81° pour le chlorosulfite de méthyle ; tandis que l'on trouve un ordre inverse, méthyle > allyle, si l'on se rapporte aux températures de décomposition des chlorosulfites en présence de pyridine. Mais, on doit remarquer que la température de décomposition est abaissée par la pyridine, de manière moins prononcée dans le cas du chlorosulfite d'allyle (43°) que dans le cas du chlorosulfite de méthyle (86°).

Les résultats obtenus avec quelques alcools arylaliphatiques montrent que la substitution de C^6H^5 à l'hydrogène dans les radicaux aliphatiques détermine un effet analogue à celui du chlore

négatif, ce qui est en accord avec la négativité parfois attribuée au groupe phényle.

Si l'on compare les radicaux, méthyle avec benzyle, éthyle avec phényléthyle, propyle avec phénylpropyle, et allyle avec cinnamyle, on voit que le remplacement de H par C^6H^5 dans la chaîne aliphatique diminue la mobilité du radical alcoyle. La comparaison des radicaux méthyle, benzyle et benzhydryle nous montre aussi que la mobilité diminue également en même temps que le nombre des groupes phényles substitutants augmente. Ces résultats sont en accord avec l'observation suivante de E. D. Hughes et C. K. Ingold (4); la décomposition de l'hydrate de benzhydryltriméthylammonium $(C^6H^5)^2CH.N(CH^3)^3OH$, par la chaleur donne 51 0/0 d'alcool méthylique et 18 0/0 de benzhydrol, la proportion de benzhydrol pouvant descendre à 10 0/0 lorsqu'on distille la solution sirupeuse de l'ammonium quaternaire avec la potasse solide, ce qui correspond à une mobilité du radical méthyle supérieure à celle du radical benzhydryle $(C^6H^5)^2CH$- (on doit remarquer, il est vrai, que si la décomposition est faite en solution diluée c'est le benzhydrol qui domine).

Le radical benzyle se classe, relativement à certains radicaux alcoylés de façon différente suivant que l'on envisage la décomposition des chlorosulfites purs, ou la décomposition des chlorosulfites en présence de pyridine. C'est ainsi qu'avec les chlorosulfites purs on retrouve l'ordre de mobilité allyle > benzyle > éthyle, obtenu par v. Braun (1), tandis qu'avec les chlorosulfites additionnés de pyridine on trouve l'ordre inverse, éthyle > benzyle, obtenu par Kharasch et Flenner (2).

De même que le radical allyle, le radical benzyle se comporte de façon très particulière. La décomposition du chlorosulfite de benzyle pur ne commence qu'à 89°, elle se produit à 34° en présence de pyridine; l'abaissement de la température de décomposition par la pyridine n'est que de 55°, tandis qu'il est supérieur à 80° dans le cas du chlorosulfite d'éthyle. D'autre part, la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools benzylique et allylique, à —10°, donne directement et quantitativement naissance aux chlorures de benzyle et d'allyle, tandis que dans les mêmes conditions l'alcool éthylique et ses homologues sont transformés en chlorosulfites.

Dans la série benzylique, la mobilité du radical benzyle se trouve diminuée par la présence de groupements substituants dans le noyau benzénique. Pour les trois alcools nitrobenzyliques on trouve une différence notable entre les dérivés ortho et para, d'une part, et le dérivé méta, d'autre part; l'influence du groupement *méta*-nitré est beaucoup plus faible que celle des groupements *ortho*- et *para*-nitrés, ainsi que cela se produit généralement; relativement à leur influence sur la diminution de la mobilité du radical benzyle, ces groupements substituants se rangent dans l'ordre *para* > *ortho* > *méta*, en accord avec l'ordre trouvé par M. M. Sprung (5)

(4) E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 69.
(5) M. M. Sprung, *J. Am. chem. Soc.*, 1930, t. 52, p. 1640.

en étudiant les vitesses de réaction d'une solution de sulfite de sodium sur les chlorures d'*o*-, *m*- et *p*-bromobenzyles.

Dans la série du cyclohexanol et des méthylcyclohexanols, nous trouvons encore une influence très faible du substituant *méta*, et plus prononcée du substituant *para*; la mobilité du radical méthylcyclohexyle est un peu inférieure à celle du radical cyclohexyle.

Les températures de décomposition trouvées pour les chlorosulfites dérivés des phénols, indiquent une stabilité des chlorosulfites d'aryle supérieure à celle des chlorosulfites d'alcoyle. Ce résultat est en accord avec les conclusions de M. Tiffeneau et J. Lévy (6), qui ont montré que les capacités affinitaires des radicaux aryle sont plus fortes que celles des radicaux alcoyle.

Les différences observées entre le phénol ordinaire et les phénols substitués sont, en général, en accord avec les résultats précédents. La substitution *méta* est celle qui exerce l'influence la plus faible. Les températures de décomposition des chlorosulfites du *m*-crésol, du *m*-méthoxyphénol (éther monométhylique de la résorcine), et du *m*-nitrophénol, sont très voisines de celles du chlorosulfite de phényle ; les températures de décomposition des chlorosulfites de l'*o*- et du *p*-crésol, plus élevées que celles du chlorosulfite de phényle, indiquent un accroissement de stabilité par l'introduction de CH^3 en *ortho* ou en *para* dans le noyau phénolique, c'est l'inverse qui se produit pour les *o*- et *p*-méthoxyphénols (éthers monométhyliques de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone), la stabilité est diminuée par l'introduction de OCH^3; dans chacun des cas on retrouve, pour l'influence de ces substituants, l'ordre *para* > *ortho* > *méta*, déjà constaté dans le cas des alcools nitrobenzyliques.

La température de décomposition du chlorosullite correspondant au *p*-chlorophénol indique que l'introduction d'un élément négatif augmente la stabilité. Nous avons essayé de confirmer ce résultat dans le cas des *o*- et *p*-nitrophénols, et du dinitro-2-4-phénol, mais la réaction du chlorure de thionyle sur ces substances paraît plus complexe, et l'on doit se demander s'il ne se produit pas des chlorosulfites de la forme aci-nitrophénol, lesquels viennent compliquer le phénomène de décomposition ; l'acide picrique est transformé en chlorure de picryle par le chlorure de thionyle.

Les stabilités des chlorosulfites de phényle et de phényle substitué, conduisent à ranger les radicaux correspondants dans l'ordre :

p-chlorophényle > *p*-tolyle > phényle > anisyle

qui n'est pas exactement celui obtenu par d'autres méthodes (7), mais avec lequel on retrouve cependant certaines analogies, par exemple, la mobilité la plus faible pour le *p*-chlorophényle et la plus grande pour l'anisyle, et aussi avec le résultat de la déshydratation de la *p*-tolylhydrobenzoïne (8), qui indique une mobilité du phényle supérieure à celle du *p*-tolyle.

(6) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 1659.
(7) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 1708.
(8) Mc Kenzie, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2597 ; 1933, p. 332; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 904.

On trouve aussi que les chlorosulfites d'α- et de β-naphtyle sont moins stables que les chlorosulfites de phényle et de phényle substitué, en accord avec ce fait général que les radicaux naphtyles sont plus voisins des alcoyles aliphatiques que le phényle. On retrouve également une mobilité de l'α-naphtyle supérieure à celle du β-naphtyle, en accord avec les résultats obtenus par C. W. Shoppee (9) dans l'étude de l'équilibre des azométhines.

La détermination des températures de décomposition des chlorosulfites, en présence de pyridine, apporte donc, pour la comparaison des radicaux organiques, une méthode simple et rapide. Elle a l'avantage d'utiliser des substances facilement accessibles, et de mettre en jeu des composés relativement simples dans lesquels le radical à comparer seul varie; de plus, dans le cas des chlorosulfites d'alcoyle, la migration du radical se fait toujours sur un même atome, le chlore négatif.

N° 100. — Sur la sempervirine, alcaloïde non oxygéné de Gelsemium sempervirens; par M. V. HASENFRATZ.

(26.5.1933.)

Les racines et rhizomes de *Gelsemium sempervirens* contiennent, outre la gelsémine et la gelsémicine, un troisième alcaloïde, la sempervirine. Cette base végétale colorée, dépourvue d'oxygène, de formule $C^{19}H^{16}N^{2}$, est sans action sur la lumière polarisée et donne un nitrate à peu près insoluble dans l'eau.

On a signalé daus le Jasmin jaune ou *Gelsemium sempervirens*, plante nord-américaine de la famille des Loganiacées, trois alcaloïdes cristallisés : la *gelsémine* découverte par Wormley (1) en 1870 et dont la formule $C^{20}H^{22}O^{2}N^{2}$ a été établie par Moore (2), la *gelsémicine* également incolore, isolée par T. Q. Chou (3) qui lui attribue la formule $C^{20}H^{25}O^{4}N^{2}$ (?); enfin Stevenson et Sayre ont mentionné une troisième base, colorée, qu'ils ont désignée sous le nom de *sempervirine*. En 1931, T. Q. Chou (4) décrit un alcaloïde qui, par l'ensemble de ses propriétés, se rapproche de la sempervirine et qu'il dénomme *sempervine*. L'absence de renseignements sur la composition chimique de la sempervirine et de la sempervine ne permet pas de savoir si l'on se trouve en présence d'une même substance ou de deux corps différents. La première de ces hypothèses paraît la plus vraisemblable.

J'ai extrait des rhizomes et racines de *Gelsemium sempervirens* une base colorée dont les propriétés sont celles de la sempervirine et de la sempervine et à laquelle je réserverai le nom de sempervirine donné pour la première fois par Stevenson et Sayre.

(9) C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 37.
(1) Wormley, *Am. J. pharm.*, 1870, t. **41**, p. 1.
(2) Moore, *J. chem. Soc., London*, 1910, t. **97**, p. 2223.
(3) T. Q. Chou, *Chinese Journ. physiol.*, 1931, t. **5**, p. 131.
(4) T. Q. Chou, *Chinese Journ. physiol.*, 1931, t. **5**, p. 295.

J'ai, par de nombreuses analyses, fixé la formule de cet alcaloïde et celles d'un certain nombre de ses dérivés bien définis. Les résultats obtenus montrent que la sempervirine doit être représentée par $C^{19}H^{16}N^{2} + H^{2}O$.

Il existe donc dans le Jasmin jaune à côté de deux alcaloïdes incolores, oxygénés (gelsémine et gelsémicine), un alcaloïde coloré, non oxygéné, la sempervirine. Celle-ci vient donc augmenter le petit nombre des bases végétales dépourvues d'oxygène, telles que : la nicotine $C^{10}H^{14}N^{2}$, la coniine $C^{8}H^{17}N$, la spartéine $C^{15}H^{26}N^{2}$.

La sempervine se distingue de la plupart des alcaloïdes par une propriété tout à fait exceptionnelle dans ce groupe de principes immédiats : cette base et son chlorhydrate sont *inactifs* sur la lumière polarisée.

Il convient également de noter la très faible solubilité dans l'eau de son nitrate et la quasi-insolubilité de celui-ci dans l'eau acidulée par l'acide nitrique. Cette propriété rappelle celle du nitrate de cinchonamine signalée par A. Arnaud (5).

Sempervirine $C^{19}H^{16}N^{2} + H^{2}O$.

Cette base s'obtient en traitant par un alcali une solution alcoolique chaude de son chlorhydrate. Elle se présente, soit en lamelles losangiques brillantes, dont la couleur varie, selon leur épaisseur, du jaune orangé au rouge brun, lorsqu'elle se forme au sein de l'alcool concentré, soit en aiguilles lamelleuses lorsque l'alcool est un peu dilué.

La sempervirine fond à 258-260° au bloc Maquenne. Elle contient une molécule d'eau de cristallisation qu'elle conserve même dans l'air sec mais qu'elle perd à 100°, dans le vide.

Elle est soluble dans l'alcool en donnant des solutions colorées, soit en jaune, soit en rouge brun, selon la concentration en alcaloïde. Ces solutions suffisamment diluées au point de paraître incolores possèdent une *fluorescence bleu violet* intense.

La sempervirine se dissout dans le chloroforme, la pyridine; elle est un peu soluble dans l'acétone, mais insoluble dans l'éther et le benzène.

Une trace d'alcaloïde en présence d'acide sulfurique concentré communique à ce liquide une belle fluorescence bleu violet.

En solution chloroformique, la sempervirine est sans action sur la lumière polarisée. Elle a pour formule $C^{19}H^{16}N^{2} + H^{2}O$: c'est donc un alcaloïde *non oxygéné*.

Analyses. — I. Subst., 19,945 mg., perdent $H^{2}O$, 1,215 mg. — Trouvé : $H^{2}O$ 0/0, 6,09. — II. Subst., 22,820 mg perdent à 100° dans le vide, $H^{2}O$, 1,453 mg. — — Trouvé : $H^{2}O$ 0/0, 6,36. — III. Subst., 3,970 mg.; CO^{2}, 11,444 mg.; $H^{2}O$, 2,165 mg. — Trouvé : C 0/0, 78,60; H 0/0, 6,10. — IV. Subst., 4,045 mg.; CO^{2}, 11,687 mg.; $H^{2}O$, 2,262 mg. — Trouvé : C 0/0, 78,79 : H 0/0, 6,25. — V. Subst., 10,579 mg.; N^{2}, 0,907 cm³ à 25°,8 sous 762,5 mm. — Trouvé : N 0/0, 9,67. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^{2} + H^{2}O$: $H^{2}O$ 0/0, 6,20 ; C 0/0, 78,58; H 0/0, 6,25; N 0/0, 9,65.

(5) A. Arnaud, *C. R.*, 1883, t. 97, p. 174.

Chlorhydrate de sempervirine $C^{19}H^{16}N^2$, $ClH + 2\,H^2O$.

Ce sel est très soluble dans l'eau. La solution obtenue additionnée d'acide chlorhydrique donne un abondant précipité constitué par le chlorhydrate peu soluble à froid dans l'eau acide. Ce précipité se redissout à chaud et se dépose par refroidissement en belles aiguilles lamelleuses jaunes.

Le chlorhydrate de sempervirine cristallise aussi par refroidissement de ses solutions alcooliques chaudes ; il forme alors des amas sphéroïdaux constitués par de fines aiguilles jaunes groupées autour d'un centre. L'analyse montre que ces cristaux séchés à l'air sont formés par l'union d'une molécule de base, d'une molécule d'acide chlorhydrique et de deux molécules d'eau de cristallisation. Cette eau s'élimine dans le vide à 100°.

Le chlorhydrate anhydre ainsi obtenu est très avide d'eau et reprend rapidement à l'air ses deux molécules d'eau de cristallisation.

Les solutions aqueuse ou alcoolique de chlorhydrate très diluées manifestent une très nette fluorescence bleue.

Dissous dans l'eau, il donne avec l'acide chlorhydrique un précipité de chlorhydrate et avec l'acide nitrique un précipité de nitrate; il précipite également par l'acide picrique, le chlorure de platine et l'acide silicotungstique.

Le chlorhydrate de sempervirine possède, ainsi que la base elle-même, une saveur très amère; sa solution aqueuse est *inactive* sur la lumière polarisée.

Analyses. — Chlorhydrate hydraté. I. Subst., 26,658 mg. perdent à 100 dans le vide H^2O, 2,817 mg. Trouvé : H^2O 0/0, 10,57. — II. Subst., 10,681 mg. : ClAg, 4,434 mg. — Trouvé : Cl 0/0, 10,27. — III. Subst., 11,361 mg.; N^2, 0,804 cm³ à 17° sous 752 mm. Trouvé : N 0/0, 8,12. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^2$, $ClH + 2H^2O$: H^2O 0/0, 10,45; Cl 0/0, 10,29; N 0/0, 8,13. — Chlorhydrate anhydre. Subst., 4,402 mg. ; CO^2, 11,868 mg. ; H^2O, 2,213 mg. — Trouvé : C 0/0, 73,58; H 0/0, 5,62. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^2$, ClH : C 0/0, 73,88; H 0/0, 5,55.

Nitrate de sempervirine $C^{19}H^{16}N^2$, $NO^3H + 2H^2O$.

Ce sel est tout à fait remarquable par sa très faible solubilité dans l'eau. On l'obtient en traitant par l'acide nitrique une solution aqueuse de chlorhydrate de sempervirine. Le précipité abondant qui se forme est recueilli puis dissous dans l'alcool chaud. Par refroidissement le nitrate de sempervirine se dépose en aiguilles rouge brun renfermant deux molécules d'eau de cristallisation.

C'est un corps très peu soluble dans l'eau bouillante. Il est presque insoluble dans l'eau contenant de l'acide nitrique libre : une solution de chlorhydrate de sempervirine au 1/20000 donne encore un précipité très net de nitrate lorsqu'on la traite par l'acide nitrique.

On pourrait utiliser le chlorhydrate de sempervirine pour caractériser l'acide nitrique et les nitrates et pour déceler la présence de ceux-ci dans les végétaux.

Rappelons que, dans ce but, A. Arnaud a préconisé l'emploi de chlorhydrate de cinchonamine qui, avec l'acide nitrique ou les

nitrates, fournit le nitrate de cinchonamine presque insoluble dans l'eau.

Analyses. — I. Subst., 20,109 mg. perdent à 100° dans le vide H^2O; 1,876 mg. — Trouvé : H^2O 0/0, 9,33. — II. Subst., 13,697 mg.; N^2, 1,333 cm³ à 18° sous 764 mm. — Trouvé : N 0/0, 11,30. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^2,NO^3H + 2H^2O$: H^2O 0/0, 9,71 ; N 0/0, 11,32.

Picrate de sempervirine $C^{19}H^{16}N^2, C^6H^2(OH)(NO^2)^3$.

Comme la plupart des alcaloïdes, la sempervirine fournit un picrate peu soluble qui se forme lorsqu'on traite par l'acide picrique une solution aqueuse ou alcoolique de chlorhydrate de sempervirine.

C'est un corps jaune cristallin, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid. Il se dissout un peu dans l'alcool bouillant et se dépose par refroidissement en aiguilles lamelleuses.

Analyses. — Subst., 4,614 mg.; CO^2, 10,170 mg.; H^2O, 1,605 mg. — Trouvé : C 0/0, 60,11; H 0/0, 3,89. — II. Subst., 9,256 mg.; N^2, 1,125 cm³ à 19°,5 sous 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 13,83. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^2,C^6H^2(OH)(NO^2)^3$: C 0/0, 59,86; H 0/0, 3,82; N 0/0, 13,97.

Chloroplatinate de sempervirine $(C^{19}H^{16}N^2, ClH)^2Cl^4Pt$.

Corps jaune orangé, microcristallin, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il résulte de l'action du chlorure de platine sur les solutions aqueuse ou alcoolique de chlorhydrate de sempervirine.

Analyses. — I. Subst, 8,523 mg.; CO^2, 14,975 mg.; H^2O, 2,754 mg.; Pt, 1,753 mg. — Trouvé : C 0/0, 47,90 ; H 0/0, 3,61; Pt 0/0, 20,56. — II. Subst., 7,063 mg.; CO^2, 12,373 mg.; H^2O, 2,300 mg.; Pt, 1,446 mg. — Trouvé : C 0/0, 47,77; H 0/0, 3,64 ; Pt 0/0, 20,47. — Calculé pour $(C^{19}H^{16}N^2,ClH)^2Cl^4Pt$: C 0/0, 47,79; H 0/0, 3,59; Pt 0/0, 20,46.

N° 101. — Nouvelle méthode pour le dosage de la pyridine en solution diluée; par Mircea V. IONESCU et Horia SLUSANSCHI.

(26.5.1933.)

Dans le présent mémoire, on a étudié et précisé la sensibilité de la réaction que donne la pyridine, en solution aqueuse, avec une solution aqueuse de Cl^2Cd et de Cl^2Hg, dans des conditions expérimentales bien définies. La limite pratique de la sensibilité est atteinte pour une solution pyridique à 3 : 10.000, en utilisant comme réactif une solution de Cl^2Cd additionnée de ClNa, ou 0,45 : 10.000, en utilisant comme réactif une solution de Cl^2Hg additionnée de ClNa.

D'autre part, l'étude des vitesses de réaction respectives a montré qu'on peut élaborer une méthode de détermination quantitative de la pyridine, fondée sur la mesure du temps nécessaire pour l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ et $Cl^2(HgPy^2)$.

La méthode proposée, précise et rapide, permet de doser la pyridine dans les solutions contenant au moins 0,006 g. de pyridine dans 100 cm³ d'eau.

Pour déceler la pyridine (1) en solution aqueuse ou alcoolique, on emploie surtout les réactions de précipitation que cette base donne avec Cl^2Cd (2) et Cl^2Hg (3) ; ces réactions sont même adoptées dans les méthodes officielles d'analyse des spiritueux de quelques pays (4).

La réaction qui a lieu entre la pyridine et Cl^2Cd — avec formation d'un précipité blanc cristallin, de formule $Cl^2(CdPy^2)$ — a été découverte par W. Lang (5) et depuis, aussi, utilisée pour le dosage de cette base par voies volumétrique (6) et gravimétrique (7). Mais ces méthodes sont susceptibles de grandes erreurs, à cause de l'appréciable solubilité du complexe. En effet, ainsi que l'a montré S. Kragen (8), dans une note sur le dosage du cadmium à l'aide de la pyridine, la solubilité du complexe $Cl^2(CdPy^2)$ est assez importante, comme on peut le voir dans le tableau suivant :

(1) Th. Anderson. *Lieb. Ann. Chem.*, 1851, t. **80**, p. **44** ; 1858, t. **105**, p. 35. — H. Ost. *J. prakt. Chem.*, 1883, t. **28**, p. 271. — A. v. Asboth *Chem. Ztg.*, 1889, t. **13**, p. 871. — O. de Coninck. *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 506. — A. B. Prescott. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1898, t. **20**, p. 96. — G. Bertrand et G. Weissweiler *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 742 ; 1913, t. **157**, 212. — Von Gerichten. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 2571. — W. Brautigam. *Pharm Ztg.*, 1902, t. **47**, p. 498. — G. Pinchbeck. *Pharm. J.*, 1909 (4), t. **28**, p. 84. — H. Kunz-Khause. *Apoth. Ztg.*, 1910, t. **25**, p. 87 ; 1916, t. **31**, p. 408. — Flürscheim. *Chem. Soc. Trans.*, 1910, t. **97**, p. 95. — A. Wöhlk. *Ber. dtsch. pharm. Ges.*, 1912, t. **22**, p. 285. — J. Schmidt et A. Sigwart. *Ber dtsch. chem. Ges.*, 1913, t. **46**, p. 1491. — P. Hasse. *Pharm. Zentralhalle*, 1920, t. **61**, p. 613. — B. Weinland et J. Heinzler. *Süddtsch. Apoth. Ztg.*, 1921, t. **61**, p. 46. — A. Goris et A. Larsonneau. *Bull. Soc. Pharm.*, 1921, t. **23**, p. 497. — F. Lehner. *Chem. Ztg.*, 1922, t. **46**, p. 877. — G. Spacu *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1922, t. **1**, p. 284. — J. J. Fox et A. J. H. Gauge. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, t. **41**, p. 173. — W. Parri, *Giorn. Pharm. Chim.*, 1923, t. **72**, p. 5. — V. Cordier. *Monatsh. Chem.*, 1923, t. **43**, p. 525. — Caille et Viel. *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1156. — F. Mach et F. Sindlinger. *Z. angew. Chem.*, 1924, t. **37**, p. 89. — J. W. Kulikow et T. N. Krestownikowigenskaia. *Z. anal. Chem.*, 1930, t. **79**, p. 452.

(2) Lunge-Berl. *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden*, VIe éd IIIe vol. p. 393; IVe vol. p. 210. — J. König. *Chemie der Menschlichen Nahrungs-und Genussmittel*, IVe éd. IIIe vol. 3e partie, p. 355. — L. Rosenthaler. *Der Nachweis Organischer Verbindungen*, IIe éd. p. 575. Voir aussi W. Lang. *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1888, t. **21**, p. 1578. — Weppen et Lüders. *Ch. Ztg.*, 1888, t. **12**. p. 151. — S. Kragen. *Monatsh. Chem*, 1916 t. **37**, p. 391. — G. Spacu. *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1923, t. **1**, p. 538. — R. B. Mason et J. H. Mathews. *J. Physical. Chem.*, 1925, t. **29**, p. 1178.

(3) Lunge-Berl. *Op. cit.*, IVe vol. p. 211. — L. Rosenthaler. *Loc cit.* Voir aussi W. Lang. *Loc. cit.* L. Pesci. *Gazz. chim. ital.*, 1896, t. **25**, p. 423 *Z. anorg. allg. Chem.*, 1897, t. **15**, p. 228. — A. Naumann et J. Schroeder *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1905, t. **37**, p. 4609. — P. Hasse. *Loc. cit.*

(4) « Anweisung für die Untersuchung von Trinkbranntweinen auf einen Gehalt an Vergällungsmitteln » ; *Z. für Unters. d. Nahr. u. Genussmitt*, 1906, t. **12**, p. 765. — Metodele oficiale pentru analiza vinurilor si a distilatelor alcoolice, Bucarest, 1929.

(5) W. Lang. *Loc. cit.*

(6) G. Malatesta et A. Germain. *Boll. chim. Farm.*, 1914, t. **53**, p. 225.

(7) Lunge-Berl. *Op. cit.*, IIIe vol. p. 393. — S. Kragen. *Loc. cit.*

(8) S. Kragen. *Loc. cit.*

Solubilité du complexe $Cl^2(CdPy^2)$.

Dissolvant	Température de la solution	g. $Cl^2(CdPy^2)$, dissous dans 100 g. de solution
Pyridine	22°	1,347
Eau	20°	0,2893
Alcool	18°	0,0295
—	25°	0,0351
Ether	27°	0,0037
50 0/0 eau, 50 0/0 alcool	18°	0,2265
— —	27°	0,2343
75 0/0 alcool, 25 0/0 éther	28°	0,0265
50 0/0 — 50 0/0 —	28°	0,0171

Dans la même note, S. Kragen a montré, d'autre part, que la formation du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ dépend de la concentration et de la composition de la solution de Cl^2Cd utilisée. En effet, la précipitation du cadmium à l'aide de la pyridine est d'autant plus complète que la solution de Cl^2Cd est plus concentrée ; de même, l'adjonction d'un sel alcalin (10-15 0/0) à la solution augmente l'insolubilité du précipité.

De ces recherches de S. Kragen résultent deux conclusions :

a) La solubilité appréciable du complexe $Cl^2(CdPy^2)$ limite la sensibilité de la réaction.

b) La séparation quantitative du cadmium sous forme de $Cl^2(CdPy^2)$ dépend en outre de la concentration et de la composition de la solution de cadmium.

Ces conclusions, comme il est facile de le comprendre, doivent rester valables aussi pour la recherche et le dosage de la pyridine. A ce sujet, Weppen et Lüders (9) ont montré, déjà avant Kragen, que l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ dépend de la concentration de la solution de Cl^2Cd, mais jusqu'à présent la sensibilité de la réaction et sa variation avec la composition et la concentration du réactif n'avaient pas été précisées.

Dans le présent travail, nous avons déterminé cette sensibilité et ses variations. Les déterminations faites ont consisté dans le traitement d'une série de solutions aqueuses de pyridine, de différentes concentrations (10), avec des solutions aqueuses de Cl^2Cd n et $2n$, ainsi qu'avec une solution normale de ($Cl^2Cd + 2ClNa$) (11), et dans la mesure du temps nécessaire pour l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$. Les conditions expérimentales ont été les suivantes : 10 cm³ de solution pyridique (mesurés à l'aide d'une burette) sont traités avec 5 cm³ de réactif; on bouche l'éprouvette à l'aide du pouce en la renversant légèrement 2-3 fois pour homogénéiser la solution et on déclenche en même temps un chronomètre. On observe ensuite le contenu de l'éprouvette à l'aide d'une loupe. On arrête le chronomètre dès l'apparition des premiers cristaux de $Cl^2(CdPy^2)$. La température des solutions a été dans tous les cas de 16-18° C.

(9) Weppen et Lüders. *Loc. cit.*

(10) Ces solutions ont été obtenues par dilution d'une solution pyridique de 0,2 0/0, préparée en dissolvant 2 g. de pyridine pure dans 1000 cm³ d'eau à 17,5°.

(11) Contenant 91,66 g. de Cl^2Cd anhydre et pur et 58,46 g. de ClNa pur dans 1000 cm³ d'eau.

Les résultats des déterminations exécutées de cette manière sont inscrits dans le Tableau I ci-dessous. Dans la première colonne du tableau a été inscrite la concentration pyridique de la solution initiale ; dans la deuxième colonne on a inscrit la concentration pyridique de la solution ajoutée de réactif. Dans les trois dernières colonnes figurent les durées (en minutes) nécessaires pour l'apparition des premiers cristaux de $Cl^2(CdPy^2)$, dans les cas où les solutions pyridiques sont traitées respectivement par une solution de $Cl^2Cd\,n, 2\,n$ ou par une solution normale de $(Cl^2Cd + 2ClNa)$.

TABLEAU I.

Concentration pyridique de la solution :		Durée nécessaire pour l'apparition du précipité (en min.), quand la sol. pyridique est traitée avec :		
initiale (g. dans 100 cm^3)	après add. du réac. (g. dans 100 cm^3)	$Cl^2Cd\,n$	$Cl^2Cd\,2\,n$	$(Cl^2Cd + 2\,ClNa)\,n$
0,18	0,12	40 sec.	pratiquement nulle	pratiquement nulle
0,15	0,10	1 min. 15	50 sec.	—
0,12	0,08	2 30	1 min. 30	—
0,105	0,07	5	2 15	1 min.
0,090	0,06	9	3 15	1 30 sec.
0,075	0,05	16	5	2 30
0,060	0,04	35	10	6
0,045	0,03	précipité (traces) après 24 h.	20	15
0,030	0,02	—	pas de précip. même après 24 heures	35
0,0225	0,015	—	—	pas de précip. même après 24 heures

La représentation graphique des résultats inscrits dans ce tableau fournit les courbes inscrites dans la Fig. 1. Dans cette figure sont inscrites, en ordonnées, les concentrations pyridiques des solutions après addition du réactif (deuxième colonne du Tableau I) et en abscisses les durées (en minutes) nécessaires pour l'apparition du précipité.

Des résultats obtenus et inscrits dans la Fig. 1, ressortent les conclusions suivantes :

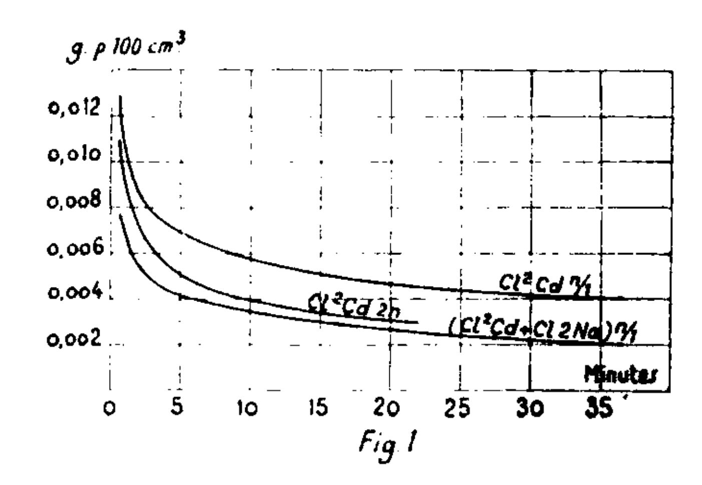


Fig. 1

1° Au-dessous de certaines concentrations en pyridine, le précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ n'apparaît plus. Quand la durée nécessaire pour son apparition tend à devenir infinie — c'est-à-dire quand la courbe représentant cette durée en fonction de la concentration pyridique de la solution va devenir parallèle à l'axe du temps — on atteint la limite théorique de la sensibilité de la réaction. Cette limite n'a pas toujours une valeur pratique, à cause du temps parfois trop long nécessaire pour l'atteindre et à cause des difficultés que présente l'observation de très faibles quantités de précipité. La sensibilité pratique de la réaction sera donc presque toujours inférieure à la sensibilité théorique. La concentration limite au-dessous de laquelle le précipité n'apparaît pratiquement plus, détermine la sensibilité pratique de la réaction.

2° Cette concentration-limite, qui définit la sensibilité de la réaction, varie avec la nature du réactif employé. Du point de vue pratique elle a les valeurs suivantes :

(*a*) 6 : 10.000 quand le réactif utilisé est une solution de Cl^2Cd *n*
(*b*) 4,5 : 10.000 — — — Cl^2Cd 2 *n*
(*c*) 3 : 10.000 — — — (Cl^2Cd + 2 ClNa) *n*

En comparant ces résultats avec ceux donnés par d'autres méthodes de recherche de la pyridine, on constate que :

a) La recherche de la pyridine à l'aide du tannin, d'après O. de Coninck (12), permet d'après W. Bräutigam (13) de déceler la pyridine même dans une solution de 1 : 6.000 si le réactif employé est une solution de tannin à 4 0/0.

b) La recherche de la pyridine sous forme de $(SCN)^2(CuPy^2)$ (14), d'après G. Spacu (15), permet de déceler la pyridine même dans les solutions ne contenant que 0,1 g. de pyridine pour 1.000 cm³ d'eau, ou 1 : 10.000.

c) La recherche de la pyridine à l'aide de la coloration jaune rouge que celle-ci donne avec l'aniline en présence du BrCN, d'après A. Goris et A. Larsonneau (16) et F. Lehner (17), permet d'après J. W. Kulikow et T. N. Krestowosdwigenskaia (18) de déceler même 0,025 mg. de pyridine dans 1.000 cm³ de liquide, ou 1 : 40.000.000.

On constate donc que la recherche de la pyridine à l'aide du Cl^2Cd est une des réactions les moins sensibles, même dans les nouvelles conditions précisées par nous.

Quant à la recherche de la pyridine à l'aide du Cl^2Hg, sous la forme d'un précipité blanc, cristallin, de constitution $Cl^2(HgPy^2)$,

(12) O. de Coninck. *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 506.
(13) W. Brautigam. *Pharm. Ztg.*, 1902, t. **47**, p. 498.
(14) F. M. Litterscheid. *Arch. d. Pharm.*, 1902, t. **240**, p. 74.
(15) G. Spacu. *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1922, t. **1**, p. 284.
(16) A. Goris et A. Larsonneau. *Bull. Soc. Pharm.*, 1921, t. **23**, p. 497.
(17) F. Lehner. *Ch. Ztg.*, 1922 t. **46**, p. 877.
(18) J. W. Kulikow et T. N. Krestowosdwigenskaia. *Z. anal. Chem.*, 1930, t. **79**, p. 452.

les données que nous possédons (19) montrent qu'en traitant 10 cm d'un spiritueux avec 10 gouttes d'une solution alcoolique concentrée de Cl^2Hg on peut déceler la pyridine même dans une solution à 0,025 0/0. Il s'ensuit que la sensibilité de cette réaction serait de 2,5 : 10.000, comparable donc à la sensibilité de la réaction donnée par le Cl^2Cd dans les conditions précisées ci-dessus (lorsque le réactif employé est une solution normale de $Cl^2Cd + 2ClNa$).

Mais si on étudie la sensibilité de la réaction de la pyridine avec Cl^2Hg dans des conditions identiques à celles que nous avons précisées ci-dessus pour la recherche de la pyridine à l'aide de Cl^2Cd, on constate que cette sensibilité est considérablement augmentée si le réactif mercurique employé est une solution normale de ($Cl^2Hg + 2ClNa$) (20). Les résultats des déterminations exécutées à l'aide de ce réactif sont inscrits dans le Tableau II ci-dessous :

Tableau II.

Concentration en pyridine		
de la solution initiale (g. dans 100 cm³)	de la solution addit. du réactif (g. dans 100cm³)	Durée nécessaire pour l'apparition du précipité de $Cl^2(HgPy^2)$ (en min.)
0,0225	0,015	45 sec.
0,0150	0,010	1 min. 10
0,0120	0,008	1 45
0,0090	0,006	3 30
0,0075	0,005	6
0,0060	0,004	13
0,0045	0,003	30
0,0030	0,002	précipité nul même après 24 heures

La représentation graphique des résultats inscrits dans le Tableau II et de ceux qui sont inscrits dans la dernière colonne du Tableau I (21) fournit les courbes inscrites dans la Fig. 2, qui per-

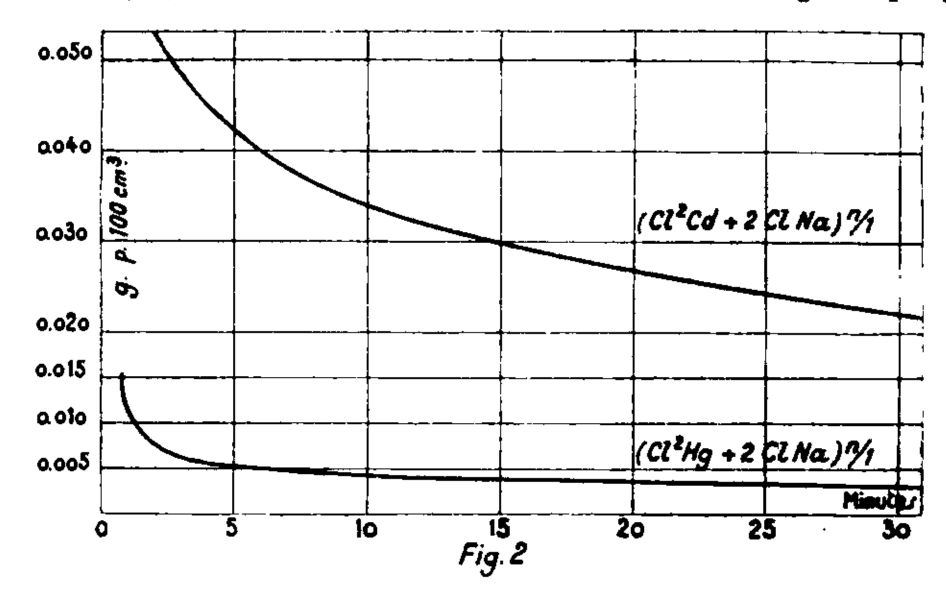


Fig. 2

(19) Schweissinger, cité d'après Lunge-Berl, *op. cit.*, IVᵉ vol. p. 211

(20) Contenant 135,76 g. de Cl^2Hg cristallisé, pur et 58,46 g. de ClNa pur dans 1.000 cm³ d'eau.

(21) A savoir les durées nécessaires pour l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ en fonction de la concentration en pyridine de la solution, lorsque le réactif employé est une solution normale de ($Cl^2Cd + 2ClNa$).

mettent de comparer les sensibilités des réactions de la pyridine avec les deux réactifs employés. Dans cette figure sont inscrites en ordonnées les concentrations en pyridine (g. dans 100 cm^3) des solutions additionnées du réactif (deuxième colonne des tableaux respectifs) et en abscisses les durées (en minutes) nécessaires pour l'apparition du précipité.

Ainsi qu'on le constate d'après le Tableau II et la Fig. 2, la limite pratique de la sensibilité de la réaction de la pyridine avec une solution de ($Cl^2Hg + 2ClNa$)n est atteinte pour une solution pyridique de concentration 0,45 : 10.000. Cette sensibilité est 6,66 fois plus grande que celle atteinte avec une solution de ($Cl^2Cd + 2ClNa$) n, 3,70 fois plus grande que la sensibilité de la réaction de O. de Coninck-Bräutigam, 2,22 fois plus grande que la sensibilité de la réaction de G. Spacu et 5,55 fois plus grande que la sensibilité atteinte à l'aide d'une solution alcoolique concentrée de Cl^2Hg, dans les conditions précisées par Schweissinger.

Ainsi qu'il résulte des tableaux ci-dessus, nous avons établi la limite pratique de la sensibilité des réactions mentionnées, en observant l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$ et de $Cl^2(HgPy^2)$, dans des solutions pyridiques de plus en plus diluées, la concentration du réactif restant toujours la même, pour une même série de déterminations. La plus faible concentration pyridique qui permet encore d'observer la formation d'un précipité définit la limite pratique de la sensibilité de la réaction. Mais pour pouvoir fixer cette limite, il a été nécessaire d'attendre l'apparition du précipité, donc de tenir compte du temps, car cette apparition n'est pas instantanée, elle réclame une certaine durée qui varie, pour un réactif donné, avec la concentration pyridique de la solution.

Les courbes ci-dessus représentent donc, pour chaque réactif, la variation de la durée nécessaire pour l'apparition du précipité en fonction de la concentration pyridique de la solution. En connaissant une fois pour toutes ces courbes, on pourra déterminer — en mesurant le temps nécessaire pour l'apparition du précipité de $Cl^2(CdPy^2)$, ou de $Cl^2(HgPy^2)$ — la concentration inconnue d'une solution pyridique quelconque. Nous avons donc la possibilité d'élaborer par cette voie une méthode chronométrique pour le dosage de la pyridine en solution aqueuse. En effet, il suffit de traiter dans ce but 10 cm^3 de la solution pyridique aqueuse, dont la concentration est inconnue, avec 5 cm^3 d'une solution normale de ($Cl^2Cd + 2ClNa$), ou de ($Cl^2Hg + 2ClNa$). En mesurant à l'aide d'un chronomètre le temps nécessaire pour l'apparition du précipité, on pourra trouver, dans la Fig. 2, la concentration pyridique correspondante de la solution (additionnée du réactif); en multipliant par 1,5 la valeur trouvée, on obtient la concentration pyridique de la solution initiale. La seule condition à remplir pour que les déterminations soient exactes est de mélanger rapidement les solutions (mesurées à l'aide de burettes) et d'observer à l'aide d'une loupe l'apparition des premiers cristaux aciculaires, qui le plus souvent se présentent maclés en V ou X.

De l'allure des courbes inscrites dans la Fig. 2, ainsi que des déterminations que nous avons faites, on déduit que :

a) Jusqu'à une concentration minima d'environ 0,045 0/0 (22) les déterminations peuvent être exécutées avec précision en utilisant comme réactif une solution de ($Cl^2Cd + 2ClNa$) *n*. Lorsque la concentration pyridique de la solution est supérieure à 0,075 0/0, on doit diluer la solution à une concentration inférieure à cette valeur (23), avant d'effectuer la détermination.

b) Pour les concentrations inférieures à environ 0,045 0/0, les déterminations peuvent être exécutées avec précision en utilisant comme réactif une solution de ($Cl^2Hg + 2ClNa$) *n*. Mais comme dans ce cas la formation du précipité est instantanée ou trop rapide (23), si la concentration de la solution initiale est comprise entre environ 0,045 0/0 et environ 0,012 0/0, on doit la diluer jusqu'à une concentration inférieure à 0,012 0/0 mais supérieure à 0,006 0/0.

c) Pour les concentrations inférieures à 0,006 0/0, l'apparition du précipité de $Cl^2(HgPy^2)$ se produit trop lentement et ne peut plus être observée avec précision.

Description de la méthode. — En tenant compte de ces conclusions, la méthode que nous proposons pour la détermination de la pyridine en solution aqueuse peut être exécutée de la manière suivante :

On traite environ 1 cm^3 de la solution pyridique aqueuse à déterminer avec 0,5 cm^3 de solution contenant 1/2 mol. de Cl^2Cd et 1 mol. de ClNa par litre. Les cas suivants peuvent se présenter :

a) *L'apparition du précipité a lieu immédiatement ou au bout de 2 minutes au plus.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution est supérieure à environ 0,08 0/0 et on doit diluer cette dernière. Dans ce but, on dilue 2, 4, 10 fois, etc. environ 0,5 cm^3 de la solution à déterminer. On traite ensuite les solutions diluées avec le réactif, comme ci-dessus (24), et on observe le temps nécessaire à l'apparition du précipité. L'échantillon le plus concentré qui précipite dans l'intervalle de 2-15 minutes, indique la dilution à laquelle on doit amener la solution pyridique initiale pour déterminer ensuite avec précision sa concentration à l'aide de la solution normale de ($Cl^2Cd + 2ClNa$).

b) *L'apparition du précipité a lieu après 2 minutes, mais avant 15 minutes.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution étant comprise entre environ 0,08 0/0 et 0,045 0/0, la détermination peut être effectuée directement (sans diluer la solution) à l'aide de la solution normale de ($Cl^2Cd + 2ClNa$).

c) *L'apparition du précipité a lieu après 15 minutes.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution étant inférieure à 0,045 0/0, la détermination sera effectuée à l'aide d'une solution normale de ($Cl^2Hg + 2ClNa$). Dans ce but on traite environ 1 cm^3 de

(22) Si la concentration pyridique est inférieure à 0,045 0/0, l'apparition du précipité dure trop et ne peut être observée avec la précision nécessaire.

(23) Parce que la courbe étant presque verticale, les déterminations sont susceptibles de grandes erreurs.

(24) En ayant soin de prendre deux volumes de solution pyridique pour un volume de réactif.

solution pyridique avec 0,5 cm^3 de réactif mercurique ; les cas suivants peuvent se présenter :

1° *L'apparition du précipité a lieu avant 30 secondes.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution est comprise entre environ 0,045 0/0 et 0,030 0/0 ; pour déterminer avec précision cette concentration, on doit diluer la solution 4 fois avant d'ajouter le volume nécessaire de réactif mercurique.

2° *L'apparition du précipité a lieu après 30 secondes, mais avant 1 minute 30 secondes.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution est comprise entre environ 0,030 0/0 et 0,012 0/0 ; pour déterminer avec précision cette concentration, on doit diluer la solution 2 fois avant d'ajouter le volume nécessaire de réactif mercurique.

3° *L'apparition du précipité a lieu après 1 minute 30 secondes.* — Dans ce cas, la concentration pyridique de la solution étant inférieure à environ 0,012 0/0, on effectue la détermination directement (sans diluer la solution) à l'aide du réactif mercurique.

Quant à la précision de cette méthode, il est facile de comprendre que les erreurs de mesure du temps nécessaire pour l'apparition du précipité augmentent avec la durée nécessaire à cette apparition. Ainsi que nous l'a montré l'expérience, les écarts possibles entre les différentes déterminations effectuées avec la même solution pyridique sont :

a) Au maximum de 10 secondes pour les cas où le temps nécessaire à l'apparition du précipité est compris entre 3 et 6 minutes.

b) Au maximum de 30 secondes pour les cas où ce temps est compris entre 10 et 15 minutes.

Mais comme ces écarts sont dûs d'habitude à un retard d'observation de l'apparition des premiers cristaux, ils se traduisent par des différences en moins entre la concentration pyridique déterminée et la concentration pyridique réelle de la solution. L'allure des courbes inscrites dans la Fig. 2 permet de constater que ces différences peuvent varier de 0 à 3 0/0 du contenu total en pyridine de la solution déterminée.

En ce qui concerne la sensibilité, cette nouvelle méthode permet de déterminer avec précision la pyridine dans les solutions aqueuses contenant au moins 0,006 g. de pyridine dans 100 cm^3 d'eau, à savoir 0,6 : 10.000 ; pour cette concentration le précipité de (Cl^2HgPy^2) apparaît après 13 minutes, ce qui montre que la méthode chronométrique que nous proposons est très rapide. Une détermination quelconque peut être effectuée en 30 minutes — en tenant compte aussi des essais préliminaires nécessaires pour amener la solution pyridique à une concentration convenable.

En comparant notre méthode chronométrique avec les méthodes gravimétriques (25), volumétriques (26) et colorimétriques (27)

(25) LUNGE-BERL. *Op. cit.*, IIIe vol. p. 393 — O. de CONINCK. *Bull. Soc. Chim.*, 1885, t. **44**, p. 617. — M. FRANÇOIS. *C. R.*, 1903. t. **137**, p. 324. *J. Pharm. et Chim.*, 1903 (6), t. **18**, p. 337. — M. DÉLÉPINE et R. SORNET. *Bull. Soc. Chim.*, 1911 (4), t. **9**, p. 706.

(26) K. E. SCHULTZE. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1887, t. **20**, p. 3391. — W. LANG. *Loc. cit.* — W. KINZEL. *Pharm. Zentralhalle*, 1890, t. **31**, p. 239. — PRESCOTT

connues jusqu'ici, parmi lesquelles nous apprécions comme les meilleures la méthode gravimétrique de M. François, modifiée par M. Délépine et R. Sornet, les méthodes volumétriques de G. Spacu-O. Voicu et G. Spacu-C. Creanga et la méthode colorimétrique de J. W Kulikow et T. N. Krestowosdwigenskaia, on constute que :

a) La méthode gravimétrique de M. François, modifiée par M. Délépine et R. Sornet, permet de doser la pyridine à l'aide des sels complexes que celle-ci donne avec le chlorure d'or et de platine, dans les solutions contenant au moins 0,1 g. de pyridine. D'après les résultats des analyses publiées par ces auteurs, les erreurs varient respectivement de + 1 0/0 à — 0,3 0/0 (François), de + 1 0/0 à — 3 0/0 (Délépine-Sornet), du contenu total en pyridine. Le temps nécessaire pour effectuer une détermination varie de quelques heures à quelques jours.

b) Les méthodes volumétriques de G. Spacu-O. Voicu et G. Spacu-C. Creanga, fondées sur la précipitation de la pyridine sous forme de $(SCN)^2(CuPy^2)$ à l'aide de solutions aqueuses de SO^4Cu et SCNK et titrage de l'excès de SCNK, par voie argentométrique, ou de l'excès de SO^4Cu, par voie iodométrique, permettent de doser la pyridine dans les solutions contenant au moins 0,06 g. de pyridine dans 100 cm^3 d'eau. D'après les résultats des analyses publiées par les auteurs ci-dessus, les erreurs varient respectivement de 0 a 6 0/0 (Spacu-Voicu), de 3,9 0/0 à 11,8 0/0 (Spacu-Creangă), du contenu total en pyridine. Le temps nécessaire pour effectuer une détermination est d'environ 45 minutes.

c) La méthode colorimétrique de J. W. Kulikow et T. N. Krestowosdwigenskaia, fondée sur la réaction donnée par A. Goris et A. Larsonneau (28) et par F. Lehner (29) pour la recherche de la pyridine, qui consiste dans l'apparition d'une coloration jaune-rouge quand on traite la solution pyridique avec de l'aniline et du BrCN, permet de doser la pyridine jusqu'à une concentration de 0,000.002.5 g. de pyridine dans 100 cm^3 de liquide, avec une erreur qui varie de + 0,66 à — 2 0/0 du contenu total en pyridine. Le temps nécessaire pour effectuer une détermination est d'environ trois heures

(Institut de Recherches Agronomiques de Roumanie
Station Chimique-Agronomique de Cluj.)

et TROWBRIDGE. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1895. t. **17**, p. 865. — PENNOCK et MORTON. *J. Amer Chem. Soc.*, 1902, t. **24**, p. 377. — J. A. EMERY. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1904, t. **26**, p. 1113. — MILBAUER et STANEK. *Z. anal. Chem.*, 1904, t. **43**, p. 215. — K. B. LEHMANN. *Arch. f. Hyg.*, 1908, t. **68**, p. 319. — A. C. HOUGHTON. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1909, t. **1**, p. 698. — H. FINCKE. *Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmitt*, 1911, t **21**, p. 655. — A. BAYER. *J. Gasb. u. Wasservers*, 1912, t. **55**, p. 513. — O. BAESSLER. *J. Gasb. u. Wasservers.* 1912, t. **55**, p. 905. — G. MALATESTA et A. GERMAIN. *Loc. cit.* — S. KRAGEN. *Loc. cit.* — E. B. R. PRIDEAUX. *Trans. Faraday Soc.*, 1919, t. **15**, p. 137. — T. F. HARVEY et C. F. SPARKS. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, t. **37**, p. 41. — G. SPACU et O. VOICU. *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1924, t. **2**, p. 89. — G. SPACU et C. CREANGA. *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1924, t. **2**, p. 105.

(27) J. W. KULIKOW et T. N. KRESTOWOSDWIGENSKAIA. *Loc. cit.* — S. B. TALLANTYRE. *J. Soc. Chem. Ind*, 1930, t. **49**, p. 466. — L. E. KARLSSON. *Zent.* 1931, t. **2**, p. 1325.

(28) A. GORIS et A. LARSONNEAU. *Loc. cit.*

(29) F. LEHNER. *Loc. cit.*

N° 102. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitro-benzylidène-acétals. VIII (1). (Di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-dulcite); par Ioan TANASESCU et Eugen MACOVSKI.

(3.6.1933.)

L'obtention de la di-*o*-nitro-benzylidènedulcite confirme la conception de Tollens relative à l'acétalisation des polyols.

Le comportement photochimique de cet acétal et de son dérivé dibenzoylé permet l'explication des isomérisations partielles par voie photochimique et confirme en même temps la corrélation entre le processus photochimique et la présence des hydrogènes mobiles dans la molécule.

En poursuivant nos recherches antérieures sur le comportement photochimique des *o*-nitro-benzylidène-acétals, nous avons étudié la di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-duicite (1).

On a fait la synthèse de cette substance, inconnue dans la littérature, par la méthode de Tollens (2). Substance blanche, très bien cristallisée, F. = 256°.

Il est intéressant d'observer que dans ces conditions de synthèse. la dulcite engendre un di-acétal symétrique, à savoir 1,2-5,6. Ce comportement de la dulcite est très général. En effet, par condensation avec le formaldéhyde (3), on obtient la di-formal-1,2-5,6-dulcite. Avec l'aldéhyde benzoïque on obtient la di-benzylidène-1,2-5,6-dulcite (4), et avec l'acétone la di-acétone-dulcite (5). Ce comportement confirme une fois de plus la conception de Tollens (6), admise aussi par nous (7), d'après laquelle l'acétalisation des polyols est favorisée par la position *trans* des oxhydryles. Dans le cas de la dulcite, les oxhydryles 3 et 4, en position *cis*, présentent un empêchement stérique à l'acétalisation. Ce fait a été vérifié tout récemment aussi par Lespieau et Wiemann (8), qui, en synthétisant l'allodulcite, ont obtenu toujours un di-benzylidène-acétal.

Il en résulte pour notre substance la structure (I).

L'existence des deux oxhydryles 3 et 4 a été mise en évidence par la formation de la di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-di-benzoyl 3.4-dulcite (II), qu'on obtient facilement par la benzoylation de (I) en sol. pyridique. Substance blanche, très bien cristallisée, F. = 310°.

(1) Voir la Note VII. *Bull. Soc. chim.*, 1932, t. **51**, p. 1556.
(2) Tollens et Appel. *Lieb. Ann. Chem.*, 1896, t. **289**, p. 35.
(3) Tollens et Weber *Lieb. Ann. Chem.*, 1898, t. **299**, p. 316.
(4) E. Fischer. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1894, t. **27**, p. 1534.
(5) E. Fischer. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1915, t. **48**, p. 266.
(6) B. Tollens. *Lieb. Ann. Chem.*. 1900, t. **310**, p. 184.
(7) I. Tanasescu et E. Macovski. *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. **47**, p. 457.
(8) Lespieau et Wiemann. *C. R.*, 1932, t. **195**, p. 886.

(I)

```
                      H²C—O
 (C6H4)—HC————————————|   |
       |    \O—CH
      NO²        |
                HC—OH
                 |
                HC—OH
                 |
              O—CH
              |  |————————CH—(C6H4)
                 |       /      |
               H²C—O/          NO²
```

(II)

```
                      H²C—O
 (C6H4)—HC————————————|   |
       |    \O—CH
      NO²        |
                HC—O.CO.C⁶H⁵
                 |
                HC—O.CO.C⁶H⁵
                 |
              O—CH
              |  |————————CH—(C6H4)
                 |       /      |
               H²C—O/          NO²
```

Par la méthode de Zerevitinoff (9), on a précisé que, dans la molécule de la di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-dulcite (I), il y a trois hydrogènes mobiles. Deux de ces hydrogènes mobiles proviennent des oxhydryles 3 et 4 ; quant au troisième, en considérant les cas analogues étudiés (10), il détermine la susceptibilité d'isomérisation photochimique de cette substance. Il faudrait s'attendre, par conséquent, à ce que, sous l'action de la lumière, la substance I subisse une isomérisation partielle, exactement comme la di-*o*-nitro-benzylidène-pentaérythrite (11) et la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite (12). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à isoler un produit bien défini par l'isomérisation photochimique de (I), car, sous l'action de la lumière, on obtient une substance résineuse, difficile à purifier.

Par contre, le dérivé di-benzoylé de cette substauce (II) se prête très bien à l'étude photochimique.

Nous avons établi que, dans ce cas, les deux groupements *o*-nitrobenzylidéniques s'isomérisent sous l'action de la lumière et qu'on

(9) ZEREVITINOFF. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. **37**, p. 3425.
(10) Voir les notes antérieures.
(11) I. TANASESCU. *Bull. Soc. sc. Cluj*, 1924, t. **2**, p. 111.
(12) I. TANASESCU et H. TANASESCU. *Bull. Soc. sc. Cluj*, 1925, t. **2**, p. 38.

obtient, de la sorte, la di-*o*-nitroso-benzoyl-1,6-di-benzoyl-3,4-dulcite (III).

```
        H²C——O.CO——C6H4 (N=O)
         |
HO——CH
         |
        HC—O.CO.C⁶H⁵
         |
        HC—O.CO.C⁶H⁵
         |
HO——CH
         |
        H²C——O.CO——C6H4 (N=O)
(III)
```

Ce comportement est intéressant, d'abord parce qu'on vérifie une fois de plus le parallélisme entre le nombre des hydrogènes mobiles présents dans la molécule (méthode Zerevitinoff) et le degré d'isomérisation photochimique, et, ensuite, parce qu'on entrevoit l'explication des isomérisations partielles.

En effet, la substance (II) accuse par la méthode de Zerevitinoff la présence dans sa molécule de deux hydrogènes mobiles et en même temps deux groupements *o*-nitro-benzylidéniques s'isomérisent sous l'action de la lumière.

Nous observons, d'un autre côté, que, dans les substances qui subissent des isomérisations partielles, comme c'est le cas de la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite (12) et de la di-*o*-nitro-benzylidène-pentaérythrite (11), les groupements *o*-nitro-benzylidéniques susceptibles d'isomérisation photochimique sont très rapprochés. Leur isomérisation partielle nous oblige d'admettre une influence réciproque, dont l'effet est l'empêchement à l'isomérisation pour l'un des deux groupements.

Dans le cas des hexites, c'est-à-dire de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite (13) et de la tri-*o*-nitro-benzylidène-sorbite (7), deux seulement des trois groupements *o*-nitro-benzylidéniques subissent l'isomérisation photochimique. Par raison de symétrie, nous avons admis que les groupements 1,2 et 5,6 sont ceux qui subissent l'isomérisation. Dans ce cas aussi, on observe l'influence réciproque des groupements *o*-nitro-benzylidéniques. L'effet de cette influence se traduit cette fois par une alternance entre les groupements qui subissent l'isomérisation et ceux qui restent inaltérés.

Dès qu'entre deux groupements susceptibles d'isomérisation photochimique s'interposent d'autres groupements, l'influence réciproque est aunihilée et l'isomérisation photochimique s'effectue entièrement. C'est précisément le cas de la di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-di-benzoyl-3,4-dulcite (II).

Il est bien probable que l'influence réciproque se fait sentir, même

(13) I. Tanasescu et E. Macovski. *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 86.
(14) I. Tanasescu et E. Macovski. *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 1371.

si les groupements sensibles à la lumière sont plus éloignés, comme c'est le cas de la di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-dulcite (I). D'ailleurs du fait que cette substance renferme un seul atome d'hydrogène mobile capable de déterminer la susceptibilité d'isomérisation photochimique, il résulte que très probablement cette substance aussi subit une isomérisation partielle.

Dans les molécules des triacétals des hexites, les groupements *o*-nitro-benzylidéniques 3,4 servent comme « isolateurs » eux-mêmes et ne s'isomérisent pas.

Quant à la constitution du produit (III), résultant de l'isomérisation photochimique de (II), nous l'avons déterminée comme pour les cas analogues étudiés antérieurement (10). La fonction « nitroso » est mise en évidence par l'apparition de la couleur vert émeraude en solution, ou à l'état de fusion. L'existence des oxhydryles 2 et 5 a été prouvée par la formation du dérivé benzoylé : la di-*o*-nitroso-benzoyl-1,6-tétra-benzoyl-2,3,4,5-dulcite (IV) :

```
                H²C——C.CO——C⁶H⁴(N=O)
                  |
   C⁶H⁵.OC.O—CH
                  |
                 HC—O.CO.C⁶H⁵
                  |
                 HC—O.CO.C⁶H⁵
                  |
   C⁶H⁵.OC.O—CH
                  |
                H²C——O.CO——C⁶H⁴(N=O)
(IV)
```

Il est évident que, dans ce cas aussi on peut envisager le rapport de tautomérie exposé par nous dans un mémoire antérieur (11).

Partie expérimentale.

Di-o-nitro-benzylidène-1.2.5.6-dulcite (I). $C^{20}H^{20}O^{10}N^{2}$.

Une solution de 5 g. dulcite dans 40 cm³ d'acide sulfurique 75 0/0 (1 : 1 en volumes) est traitée, dans un flacon bien bouché, par 15 g. d'*o*-nitro-benzaldéhyde. On agite fortement pendant une demi-heure et on laisse ensuite le tout reposer environ 24 heures à l'abri de la lumière.

Le produit de condensation, brut, se sépare en deux parties : l'une est formée par une substance blanche qui nage dans le liquide et l'autre, plus dense, est sous forme de boules. La séparation de ces substances se fait très facilement, par voie mécanique. Nous avons supposé que, dans ce cas aussi, il s'agit de formes isomères. Cependant, en recristallisant séparément les deux formes dans l'alcool éthylique à 96 0/0, nous ne sommes parvenu à isoler qu'un produit unique, qui fond à 256-258°.

La suite des opérations est la suivante : la masse brute de con-

densation est lavée à froid avec de l'eau, pour enlever l'acide sulfurique. On extrait l'excès d'*o*-nitro-benzaldéhyde avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, chauffée aux environs de 50° et ensuite on recristallise dans l'alcool éthylique à 95 0/0.

Nous observons que la solubilité dans l'alcool éthylique, même à l'ébullition, est assez faible, de sorte qu'il faut employer une grande quantité de ce solvant.

La substance est plus facilement soluble dans l'alcool amylique bouillant, de sorte que ce solvant convient mieux pour la recristallisation.

Pure, la substance, est cristallisée en fines aiguilles blanches. F. 256-268°. Peu soluble dans les solvants usuels, même à chaud.

Analyse. — I. Subst., 0,1132 g.; CO^2, 0,2231 g.; H^2O, 0,0468 g. — II. Subst., 0,1012 g.; CO^2, 0,1974 g.; H^2O, 0,0408 g — III. Subst., 14,52 mg.; N^2, 0,86 cm³ à 21° sous 734 mm. — IV. Subst., 0,2766 g.; N^2, 16,1 cm³ à 21° sous 733 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 53,75; H 0/0, 4,63. — II. C 0/0, 53,20; H 0/0, 4,52. — III. N 0/0, 6,34. — IV. N 0/0, 6,29. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O^{10}N^2$: C 0/0, 53,57; H 0/0, 4,46; N 0/0, 6,25.

Di-o-nitro-benzylidène-1,2-5,6-di-benzoyl-3.4-dulcite (II). $C^{34}H^{28}O^{12}N^2$.

Une solution de 1 g. de di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-dulcite (I) dans 20 cm³ pyridine anhydre est traitée, dans un flacon Erlenmeyer, avec 5 g. de chlorure de benzoyle. On agite fortement et on laisse ensuite reposer pendant 5-6 heures. Il se dépose une masse cristalline et le liquide se colore en rouge. Après ce laps de temps, on verse le contenu du flacon dans 250 cm³ d'acide sulfurique 10 0/0, à froid. Il se dépose une substance de consistance visqueuse, qu'on lave plusieurs fois, par décantation, avec de l'eau. On laisse sous l'eau une demi-heure et ensuite on filtre. La masse brute est traitée dans un flacon avec environ 20 cm³ d'alcool à 95 0/0. On agite fortement, en remuant la masse, qui durcit de plus en plus, et laisse reposer quelques heures. La masse visqueuse se transforme de la sorte en cristaux. De simples ébullitions avec de l'alcool à 95 0/0 suffisent pour l'obtenir pure. P. F. = 310°.

La substance est très peu soluble dans l'alcool, et en général dans les solvants usuels.

Analyse. — I. Subst., 0,1011 g.; CO^2, 0,2295 g.; H^2O, 0,0388 g. — II. Subst, 14,88 mg.; N^2, 0,62 cm³ à 23° sous 737 mm. — III. Subst, 0,2706 g.; N^2, 10,1 cm³ à 20° sous 730 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 61,91; H 0/0, 4,30. — II. N 0/0, 4,36. — III. N 0/0, 4,10. — Calculé pour $C^{34}H^{28}O^{12}N^2$: C 0/0, 62,20; H 0/0, 4,27; N 0/0, 4,27.

Comportement photochimique de la di-o-nitro-benzylidène-1,2-5,6-dulcite (I).

La solution pyridique, incolore (1 g. substance en 60 cm³ solvant), exposée à la lumière, se colore en vert et vire ensuite vers le jaune. Par précipitation avec de l'eau acidulée (SO^4H^2 10 0/0) on obtient une masse visqueuse dont nous n'avons pas pu obtenir un produit unique.

Di-o-nitroso-benzoyl-1,6-di-benzoyl-3,4-dulcite (III). $C^{34}H^{28}O^{12}N^{2}$.

On dissout à froid 1 g. de di-*o*-nitro-benzylidène-1,2-5,6-di-benzoyl-3,4-dulcite (II) dans 120 cm³ de chloroforme. La solution, divisée en trois parties égales, est placée dans de petites fioles coniques. La solution, incolore d'abord, se colore de plus en plus en vert et vire ensuite vers le jaune. A ce moment on interrompt l'insolation (en général une insolation de 2 ou 3 jours d'été est suffisante pour cette transformation). On distille le chloroforme, à sec, au bain-marie. Le résidu est traité par 40 cm³ de benzène et on maintient quelque temps l'ébullition. La solution benzénique se colore intensément en vert, tandis que sur les parois du vase restent les impuretés résineuses. On filtre à la trompe. La solution benzénique, par refroidissement, laisse déposer une substance blanche solide. Une seconde extraction des substances résineuses permet encore la séparation d'une petite quantité de substance. Cette substance est le produit obtenu par isomérisation photochimique. Elle est blanche avec une faible nuance verdâtre fondant à 128°, avec préalable contraction aux environs de 108-110°. La masse fondue est verte. Nous faisons observer que, si l'insolation a été trop prolongée, il se forme une grande quantité de substances résineuses qu'il est très difficile d'éliminer complètement ; en ce cas, le rendement est plus petit et le produit obtenu a une teinte jaunâtre, même après plusieurs recristallisations.

Analyse. — I. Subst., 0,0634 g. ; CO^2, 0,1456 g. ; H^2O, 0,0238. — II. Subst., 16,36 mg. ; N^2, 0,59 cm³ à 21° sous 725 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 62,63 ; H 0/0, 4,21. — II. N 0/0, 3,82. — Calculé pour $C^{34}H^{28}O^{12}N^{2}$: C 0/0, 62,20 H 0/0, 4,27 ; N 0/0, 4,27.

Di-o-nitroso-benzoyl-1,6-tétra-benzoyl-2,3,4,5-dulcite (IV). $C^{48}H^{36}O^{14}N^{2}$.

La benzoylation d'après la méthode de Baumann-Schotten, ne réussit pas. On a employé la méthode suivante :

Une solution de 0,6 g. de di-*o*-nitroso-benzoyl-1,6-di-benzoyl-3,4-dulcite (III) dans 15 cm³ de pyridine anhydre, est traitée avec 1,5 g. de chlorure de benzoyle, sans refroidir. On laisse le tout reposer environ 6 heures. Ensuite on verse le contenu du vase dans 200 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0. Il en précipite une substance visqueuse, rougeâtre. On lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau et laisse ensuite sous l'eau 12 heures. On fait recristalliser ensuite la substance dans une petite quantité d'alcool éthylique à 95 0/0. Par refroidissement, la solution alcoolique dépose une substance pulvérulente, jaunâtre qui, après plusieurs recristallisations, devient blanche. Celle-ci fond aux environs de 110° avec décomposition. La masse fondue est verte (fonction nitroso).

Analyse. — I. Subst., 0,0789 g. ; CO^2, 0,1910 g. ; H^2O, 0,0310 g. — II. Subst. ; 16,81 mg. ; N^2, 0,515 cm³ à 20° sous 732,5 mm. — Trouvé : I. C 0/0, 66,02 H 0/0, 4,40. — II. N 0/0, 3,29. — Calculé pour $C^{48}H^{36}O^{14}N^{2}$: C 0/0, 66,67 ; H 0/0, 4,17 ; N 0/0, 3,24.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj.)

N° 103. — A propos du microdosage du lactose. Remarques sur la note de C. Fromageot et M. Moulin; par J. M. CLAVERA et F. MORENO MARTIN.

(1.6.1933.)

Dans le numéro de mars de ce *Bulletin*, 1933, t. **53**, p. 266, sous le titre : « Le microdosage du lactose par la méthode de Hagedorn et Jensen », Cl. Fromageot et M. Moulin publient un travail dans lequel ils déclarent qu'ils n'ont trouvé dans la littérature aucune espèce de donnée précise sur ce point.

Nous nous permettons de rappeler qu'en 1930 nous avons publié, dans les *Anales de la Soc. Esp. de Fisica y Quimica* (1930, p. 1066) un travail sur cette question, accompagné d'un résumé, écrit justement en français et que nous reproduisons ci-dessous :

« Nous nous sommes occupés de chercher à adapter les microméthodes utilisées pour le dosage de la glucose dans quelques humeurs de l'organisme (l'urine, le sang, etc.), à l'évaluation du sucre de lait, également de caractère réducteur, et qui, dans le cas intéressant du lait de femme, exige souvent l'application de ce système d'analyse, vu la faible quantité dont on dispose.

Le problème a déjà préoccupé beaucoup de chimistes (Fontes et Thivolle, Béla, Bohuy, Owen et Gregg, et nos collègues Gonzalez et Gimeno entre autres), dont quelques notes ont été publiées pendant le cours de nos expériences.

Nous avons étudié comparativement les méthodes de Folin-Wu, de Bertrand et de Hagedorn-Jensen avec des modifications dans chaque cas, en accordant définitivement notre préférence à la dernière pour laquelle nous avons établi une table adéquate par des déterminations au moyen de solutions types contrôlées.

Par la technique proposée, on évalue avec exactitude le lactose en une demi-heure de temps et en employant seulement un demi-centimètre cube. »

La référence de notre travail se trouve dans le *Chem. Zentralblatt*, à la page 706 du t. **1**, de 1931. Le travail a été également résumé dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*, t. **50**, p. 1658; 1931, et figure à la table des Matières à la lettre L (Lactose-microdosage).

Tout d'abord notre table a été établie suivant le principe de Hagedorn, de façon à donner le pourcentage de lactose en fonction du nombre de cm^3 d'hyposulfite utilisés pour titrer le ferricyanure en excès, tandis que la table de Fromageot et Moulin donne le nombre de milligrammes de lactose correspondant au nombre de cm^3 de ferricyanure réduits.

Les deux travaux ne sont que la même extension au lactose d'une méthode très connue pour doser le glucose, mais nous nous croyons cependant en droit de réclamer la priorité, du fait que notre travail a été publié deux ans avant l'autre et que nous avons approfondi davantage la question par l'étude comparative avec d'autres méthodes.

(Grenade. Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 104. — Action des solutions de potasse sur l'iodure de bismuth; par M. Félix FRANÇOIS et M[lle] Marie-Louise DELWAULLE.

(7.6.1933.)

L'action de la potasse sur l'iodure de bismuth mène :

a) Avec des solutions très étendues de potasse à de l'iodure de bismuthyle souillé d'un peu d'oxyde.

b) Avec des solutions moyennement étendues, le terme ultime est Bi^2O^3. Mais si l'iodure de bismuth est en excès on peut obtenir du BiOI pur.

La liqueur surnageante est une solution d'iodure de potassium ou une solution d'iodure de bismuth dans l'iodure de potassium selon qu'elle reste, après réaction, basique ou non.

L'attaque de l'iodure de bismuth par les solutions de potasse mène, disent les auteurs (1) à l'oxyde de bismuth hydraté et à de l'iodate. Les traités classiques (2) indiquent dans ces conditions, la précipitation d'oxyde avec formation d'un iodate alcalin dans la liqueur.

La présence d'iodure de bismuthyle dans cette action n'est pas signalée.

Nous avons constaté, d'autre part, que l'iodure de bismuth s'unit directement à l'oxyde de bismuth en présence d'eau pour former BiOI.

Cette constatation nous a amené à reprendre l'action des solutions de potasse sur I^3Bi : BiOI doit y apparaître comme terme intermédiaire de la transformation de I^3Bi en Bi^2O^3.

a) Nous avons d'abord soumis en tube scellé 1/1000 de mol.-g. de I^3Bi à l'action de 50 cm^3 d'une solution de HOK $3n/40$ sous agitation prolongée une quinzaine de jours, à la température ordinaire.

Le solide était alors un mélange de 0,00043 de BiOI et 0,00028 de Bi^2O^3.

La liqueur alcaline contenait l'iodure de potassium résultant de la réaction.

Avec des solutions de HOK encore plus étendues le précipité est constitué par du BiOI à peine souillé de Bi^2O^3.

Il faut remarquer que dans ces expériences la potasse mise en jeu se trouvait en excès par rapport à la quantité nécessaire à la transformation supposée totale de I^3Bi en Bi^2O^3.

b) Nous avons fait agir un volume déterminé d'une solution de potasse de concentration un peu inférieure à $n/4$ ($0,23n$) sur des quantités croissantes de I^3Bi. La réaction était prolongée sous agitation continue en tube scellé pendant huit jours. Nous avons vérifié qu'un plus long contact, ne modifiait plus les résultats.

(1) SCHNEIDER, *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, 1856, t. 99, p. 472.

(2) MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. II, p. 74. — PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, t. IV, p. 157.

Les dosages ont porté sur la liqueur : le bismuth y a été dosé par précipitation sous excès de carbonate d'ammoniaque à chaud et calcination du précipité lavé et séché. Après enlèvement du bismuth l'iodure était précipité en liqueur légèrement azotique par NO^3Ag en petit excès.

Les tubes soumis à l'analyse se répartissent ainsi :

1° Une série de tubes contenant $(HO)^3Bi$ presque pur souillé de traces de BiOI.

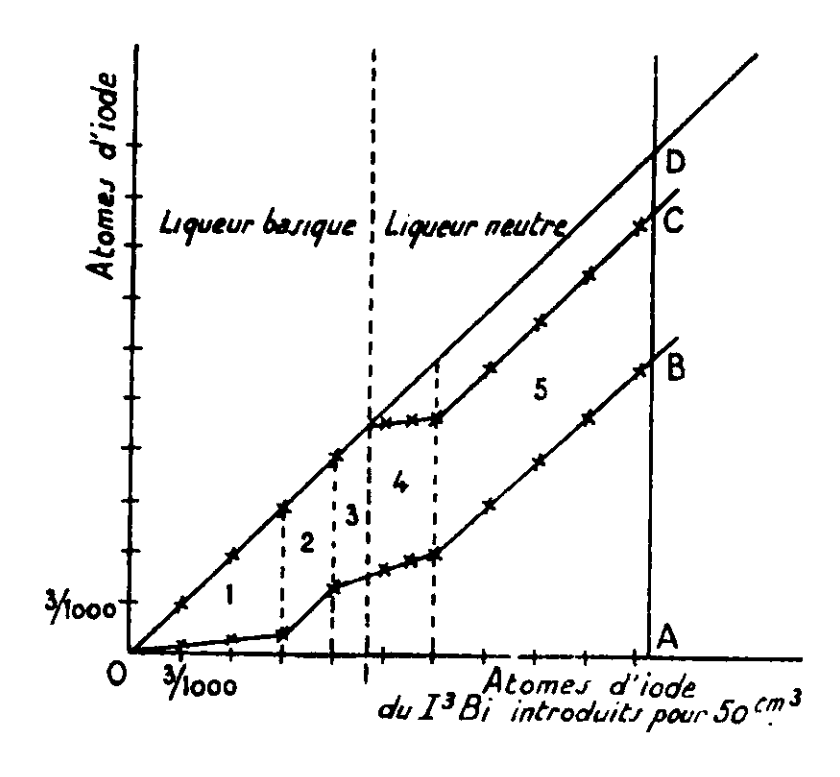
2° Une série de tubes où BiOI et $(HO)^3Bi$ coexistent, la liqueur restant constante comme concentration en IK et HOK.

3° Une série de tubes dans lesquels le résidu solide est du BiOI pur. La liqueur s'enrichit en IK, s'appauvrit en HOK.

4° La liqueur devient neutre. L'iodure de potassium eu solution redevient constant. La potasse libre en disparaît. I^3Bi apparaît dans la liqueur. Il croît rapidement avec le I^3Bi introduit jusqu'à atteindre la concentration représentée par I^3Bi, 81K.

5° Le solide est formé de 2 phases BiOI et I^3Bi, la liqueur reste constante. I^3Bi s'accumule dans le solide.

Ces résultats sont représentés par la courbe ci-jointe :



OA — Nombre d'atomes d'Iode du I^3Bi mis en jeu.
AB — — du solide final.
BC — — à l'état de IK dans la liqueur.
CD — — de I^3Bi —

La réaction pouvant se formuler :

$$(1)\ 2I^3Bi + 6HOK = Bi^2O^3,3H^2O + 6IK$$
$$(2)\ I^3Bi + Bi^2O^3.3H^2O = 3BiOI + H^2O$$

AB/3 représente le nombre de molécules de I^3Bi du solide.
BC/6 — — de Bi^2O^3 —
Le rapport AB/BC représente donc la constitution de la phase solide.
Le rapport DC/BC représente la constitution de la liqueur.

Les solutions très étendues de HOK transforment donc I^3Bi presqu'uniquement en BiOI. Cet iodure de bismuthyle apparaît encore dans l'action de solutions moyennement étendues à condition que I^3Bi soit en quantité suffisante.

La solution en contact ne contient jamais d'iodate de potassium, mais, suivant les cas, de l'iodure de potassium ou de l'iodure de bismuth dissous dans l'iodure de potassium.

N° 105. — Odeur et constitution de quelques éthers-sels des acides heptanoïque (œnanthylique) et isoheptanoïque (5-méthyl-hexanoïque); B. ROTHSTEIN.

(10.6.1933.)

Le nombre de produits naturels contenant l'acide heptanoïque (œnanthylique) est assez élevé. Dans les essences de Cedrus Deodara (1) et Atlantica (2) (conifères), de Persea pubescens (3) (lauracée), de Xanthoxylium acanthopodium (4) (rutacée), Pastinaca sativa (5) (umbelifère), Mentba aquatica (6) (labiate), et Artemisia frigida (7) (composée), cet acide existe à l'état d'étber. L'huile de Calamus (8) (aracée), le pétrole roumain (9) et les huiles d'acétones (10), le contiennent à l'état libre. Enlin dans l'essence d'Humulus lupulus (11) (moracée), dont Rabak a fait une étude très détaillée, il se trouve en même temps à l'état libre et éthérifié.

La présence de cet acide dans les produits naturels, dont certains sont odorants, nous a amenés à préparer quelques-uns de ses éthers.

Par ailleurs, il est connu que les isobutyrates et isovalérianates ont en général des odeurs plus fines et plus puissantes que leurs isomères à chaîne droite. Pour vérifier si cette loi s'appliquait encore dans le cas des acides en C^7, nous avons préparé les isoheptanoates (5-méthylhexanoates) des mêmes alcools.

Le mode opératoire a été le même dans tous les cas : action du chlorure d'acide sur l'alcool, en présence de pyridine dans le chloroforme à froid ; avec un léger excès de chlorure d'acide et de pyridine, l'éthérification de l'alcool est presque totale.

Les corps obtenus sont décrits dans les tableaux ci-après :

Ethers n-heptanoïques (oenanthyliques).

Alcools éthérifiés	Eb	nD	d.	R. M. tr.	R. M. calc.	Analyse: subst. en g.	Analyse: cm³ HOK n/10 tr.	Analyse: cm³ HOK n/10 cal.
Benzylique....	$Eb_{14.5}$ = 157°	n_D^{20} = 1.4841	d_4^{20} = 0,9719	64.77	64.90	0,2135	9.65	9.70
Phényléthyl...	$Eb_{14.5}$ = 167°	n_D^{20} = 1.4788	d_4^{20} = 0,9570	69.30	69.51	0,2514	10.65	10.74
Phénylpropyl..	Eb_{15} = 180°	n_D^{21} = 1.4840	d_4^{21} = 0,95876	73.99	74.14	0,2605	10.80	10.8[illegible]
Hydratropique.	Eb_{15} = 172°	n_D^{20} = 1.4830	d_4^{20} = 0.95556	74.12	74.14	0,2515	10.15	10.1[illegible]
Géraniol......	Eb_{15} = 171°	n_D^{19} = 1.4601	d_4^{19} = 0,8922	81.06	81.43	0,2512	9.30	9.[illegible]
Terpinéol.....	Eb_{15} = 170°	n_D^{19} = 1.4647	d_4^{19} ≈ 0.9244	79.50	79.69	0,2832	10.96	11.0[illegible]

Ethers isoheptanoïques (5-méthylhexanoïques).

Benzylique....	$Eb_{18} = 100°$	$n_D^{18.5} = 1.48.15$	$d_4^{18,5} = 0,9662$	64.85	64.90	0,2212	10.00	10.05
Phényléthyl...	$Eb_{17} = 167°$	$n_D^{19} = 1.4838$	$d_4^{19} = 0,9622$	69.55	69.51	0,2485	10.50	10.61
Phénylpropyl..	$Eb_{18} = 180°$	$n_D^{20} = 1.4835$	$d_4^{20} = 0,9554$	74.24	74.14	0,2540	10.15	10.24
Hydratropique.	$Eb_{18} = 172°$	$n_D^{20} = 1.4825$	$d_4^{20} = 0,9534$	74.24	74.14	0,2614	10.30	10.54
Géraniol......	$Eb_{17} = 172°$	$n_D^{22.5} = 1.4585$	$d_4^{22.5} = 0,8891$	81.70	81.43	0,2670	10.00	10.04
Terpinéol.....	$Eb_{18} = 170°$	$n_D^{21} = 1.4632$	$d_4^{21} = 0,9225$	79.45	79.60	0,2594	9.60	9.75

Les éthers que nous avons préparés ont en général une odeur faible, ce qui concorde avec la valeur élevée de leur poids moléculaire. On retrouve, affaiblie, l'odeur de l'alcool de départ à laquelle s'est superposée une note grasse, un peu verte apportée par le radical acide. Pour le géraniol, par exemple, la note « bois-vert » qui le distingue des alcools apparentés est renforcée au point de masquer presqu'entièrement la nuance rosée.

Par ailleurs, entre les deux séries isomères, on constate dans la note et l'intensité nne faible différence dans le même sens que pour les acides en C^4 et C^5.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) STEPHAN et HELLÉ, *Ber. dtsch chem. Ges.*, 1902, t. **35**, p. 2147.
(2) GRIMAL, *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 582. — SIMONSEN et RAU, *Ind. for. Rec.*, 1922, t. **9**, p. 123.
(3) U. S. Dept. of Agr. Plant. Ind., *Bull.*, 1912, t. **235**, p. 29.
(4) SIMONSEN et RAU, *Ind. for. Rec.*, 1922, t. **9**, p. 135.
(5) HAENSEL, *Apoth. Zeit.*, 1907, t. **22**, p. 274.
(6) SAMUEL M. GORDON, *Amer. J. Pharm.*, 1928, t. **100**, p. 509.
(7) RABAK. U. S. Sep. Agr. Plant. Ind., *Bull.*, 1911, t. **235**, p. 21 ; *Soc.*, 1911, t. **103**, p. 1698.
(8) VON SODEN et ROJAN, *Pharm. Zeit.*, 1901, t. **46**, p. 243. — THOMS et BECKSTROEN, *Ber.*, 1901, t. **34**, p. 1201 ; 1902, t. **35**, p. 3187, 3195.
(9) J.v.BRAUN et collaborateurs. *Lieb. Ann. Chem.*, 1931, t. **490**, p. 100-179.
(10) H. PRINGSHEIM, SCHREIBER et collab. *Cellulosechemie*, t. **8**, p. 45.
(11) RABAK, *J. Agr. Rec.* U. S. A., 1914, t. **2**, p. 115.

NOTA. — Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide qui nous a été accordée par la maison S. A. M. Naef et Cie, Genève.

N° 106. — Synthèses de la mannite *d l*, de l'allodulcite et du mannose *d l*; par MM. LESPIEAU et WIEMANN.

(23.6.1933.)

Les auteurs ont fixé quatre oxydryles sur les divinylglycols $CH^2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH^2$, en utilisant une solution de chlorate d'argent additionnée d'un peu d'acide osmique. Ils ont ainsi obtenu la mannite *d l* et l'allodulcite non encore connue, la dernière des hexites prévues. Le même réactif, par une action plus poussée, transforme la mannite en mannose.

La synthèse des aldohexoses d'Emil Fischer a pour point de départ la mannite racémique. Pour obtenir celle-ci il a suivi deux

voies différentes aboutissant toutes deux à une osazone qu'il faut hydrolyser, ce qui donne une osone, laquelle devra être hydrogénée. Quant à l'osazone on y arrive avec des rendements qui sont de l'ordre de 1,6 0/0 quand on prend comme point de départ l'acroléine, première méthode, et de 1 0/0 quand on part de la glycérine, seconde méthode. Le travail est considérable et peu rémunérateur.

De plus, le mécanisme de certaines des réactions utilisées est obscur. Ainsi nous connaissons de nombreux exemples de condensations d'aldéhydes avec eux-mêmes, mais aucun d'eux ne nous aurait conduits à admettre que le dibromure d'acroléine, saponifié par la baryte, se condenserait avec lui-même en donnant un corps α cétonique linéaire.

Nous avons cherché à obtenir une hexite moins péniblement et avec plus de clarté. Nous y sommes arrivés, et en même temps nous avons eu la chance de découvrir la dixième des hexites $CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH^2OH$ prévue par la théorie laquelle n'avait pu encore être préparée, l'allodulcite ou allite.

Nous sommes partis de l'acroléine, et avec celle-ci nous avons fait le divinylglycol de Griner, en suivant les indications qu'il a données à ce sujet. Le rendement que nous avons obtenu a été de 45 0/0 du rendement théorique; le zinc que nous avons employé avait deux dixièmes de millimètres d'épaisseur, et nous avons eu soin de maintenir le mélange de corps à moins de 15° au moment où nous avons ajouté l'acide acétique.

Il s'agissait de fixer quatre oxhydryles sur ce glycol ; Griner l'avait tenté sans succès, soit en utilisant le permanganate, soit en passant par la dichlorhydrine que donne la fixation d'acide hypochloreux.

Nous avons eu recours à l'action du chlorate d'argent en présence de petites quantités d'acide osmique, celui-ci servant de catalyseur.

Il semble essentiel, pour que l'opération donne des produits facilement séparables, qu'elle se fasse avec une certaine lenteur. Voici la description de l'une de nos expériences :

Dans 6 litres d'eau on dissout 100 g. de divinylglycol, 118 g. de chlorate d'argent, 1 g. d'acide osmique, et on abandonne le tout à la température du laboratoire. La réaction se poursuit pendant trois mois; on est averti qu'elle est à sa fin quand le liquide noircit, fait qui est dû à une réduction de l'acide osmique. On filtre alors pour éliminer le chlorure d'argent, et par acquit de conscience on agite avec du benzène, pour enlever la minime quantité d'acide osmique non réduit. Ceci fait, on évapore le filtrat en restant au-dessous de 50°. On obtient ainsi un sirop noir, auquel on ajoute 4 volumes d'alcool à 95°. Au bout d'un temps variable, mais qui ne dépasse pas 24 heures, il se dépose des cristaux. Dès que le dépôt a commencé on peut l'accélérer en agitant bien et en frottant les parois du vase avec une baguette de verre. Au bout de deux ou trois jours le dépôt semble cesser, on filtre et recueille ainsi 10 g. de cristaux, constitués par de la mannite *d l*.

Ce qui a filtré est additionné d'un peu d'éther, cela provoque sa séparation en deux couches; l'inférieure est un sirop noir, qui, additionné d'alcool absolu puis abandonné à lui-même laisse

déposer, mais très lentement, des cristaux contenant surtout de la mannite. Nous avons encore ainsi recueilli 1 g. de mannite.

La couche supérieure, formée lors de l'addition d'un peu d'éther, est additionnée de beaucoup plus, ce qui amène la précipitation d'une assez grande quantité d'un sirop brun. Celui-ci ne tarde pas à laisser déposer des cristaux, surtout si on lui ajoute de l'alcool absolu. Ces cristaux, 12 g., sont séparés par filtration. Ils sont formés par de l'allodulcite brute. Après dissolution dans l'eau, et précipitation par l'alcool, ils fondent à 140°. Mais à ce moment ils contiennent une minime quantité d'impureté, après plusieurs cristallisations on arrive à les en débarrasser et ils fondent alors à 149°.

Leur solution alcoolique mère, abandonnée à elle-même, donne encore de l'allodulcite (en deux mois 3 g.).

Quant à la portion éthérée nous n'en avons à ce jour pas retiré de corps cristallisé.

Finalement nous avons eu pour 100 g. de divinylglycol 26 g. de mannite et d'allodulcite ensemble, 11 de la première et 15 de la seconde. Quant à l'osmium qui reste dans les sirops noirs non cristallisables, on peut l'extraire ainsi : on ajoute un peu de chlorate d'argent, il passe à l'état d'acide osmique, le liquide s'éclaircit, on extrait à la benzine.

Le corps que nous avons qualifié de mannite *d l* a été identifié ainsi : il fond à 168°, après recristallisation dans l'alcool. Il y est peu soluble, mais se dissout bien dans l'eau. Son analyse a indiqué 39,31 0/0 de carbone et 7,63 0/0 d'hydrogène.

Additionnés d'aldéhyde benzoïque en présence d'acide chlorhydrique, ses cristaux ont donné un acétal tribenzoïque, fondant à 192°.

Or, la mannite racémique de Fischer fond à 168° et donne un acétal tribenzoïque fondant à 192°.

Quant à l'allodulcite, qui fond à 149-150°, son analyse a donné 39,49 0/0 de carbone et 7,66 0/0 d'hydrogène. Additionnée de deux fois son poids d'aldéhyde benzoïque, et d'autant d'acide chlorhydrique, elle a fourni un acétal dibenzoïque (renfermant 66,47 0/0 de carbone et 6,01 0/0 d'hydrogène) qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 249-250° au bloc Maquenne, et se décompose un peu avant au tube capillaire.

Le point de fusion de l'allodulcite, 149°, est en accord avec celui qu'on pouvait déduire (approximativement, bien entendu) du point de fusion du diacide correspondant qui est connu.

Signalons que l'oxydatiou d'une érythrite symétrique $CH^2.OH.CHOH.CH{=}CH.CHOH.CH^2OH$ préparée par l'un de nous (1), nous a donné aussi cette allodulcite, ce qui s'accorde bien avec la constitution très probable de cette érythrite.

Pour expliquer la production de ces deux hexites, à partir du divinyglycol de Griner, en supposant qu'il n'y a pas eu de transposition moléculaire, ce qui est probable vu la douceur des réactions utilisées, il faut admettre que ce glycol est un mélange de

(1) Lespieau, *C. R.*, t. 190, p. 378.

deux stéréoisomères, l'un racémique $CH^2{=}CH.\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}.CH{=}CH^2$ qui donnerait la mannite, et l'autre symétrique $CH^2{=}CH.\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}.CH{=}CH^2$ qui conduirait à l'allodulcite.

Or, Farmer, Garoia, Switz et Thorpe ont prouvé que ce glycol, par hydrogénation, fournissait deux glycols saturés, l'un solide fondant à 88°,5 et l'autre liquide. C'est donc bien lui-même un mélange, mais ses composants n'avaient pas encore été séparés.

Nous avons tenté cette séparation. Pour cela nous avons passé par les tétrabromures : on fixe quatre atomes de brome sur le corps de Griner; il l'avait déjà fait d'ailleurs. Le produit principal est celui qui fond le plus haut, c'est-à-dire à 174°; on l'a isolé, puis débromé par la poudre de zinc en présence d'alcool. On est arrivé ainsi à un divinylglycol liquide, fondant à 18°, bouillant à 100° sous 14 mm., ayant à 23° pour densité 1,0187 et pour indice D 1,4788. Par hydrogénation catalytique, ce liquide a donné le glycol saturé fondant à 88°,5 de Farmer. Si on refroidit le glycol de Griner tel qu'on l'avait au début, c'est-à-dire bouillant sous 2°, par un mélange de glace et de sel, et qu'on y introduise un germe du corps fondant à 18°, il ne fournit pas de cristaux; mais si on fractionne ce glycol brut par distillation, on arrive à des queues dont une partie cristallise vers — 15° après addition d'un tel germe. D'habitude les corps fondant le plus haut parmi deux isomères, sont ceux qui sont le plus symétriques, aussi y a-t-il lieu de penser que le glycol fondant à 18° est le symétrique. Or, nous en avons oxydé 16 g. dans 250 g. d'eau par 18 g. de chlorate d'argent plus 0,3 g. d'acide osmique, et nous avons ainsi obtenu environ 3 g. d'allodulcite, mais pas du tout de mannite.

Il est essentiel dans les oxydations précédentes d'attendre la fin de celles-ci. Dans une opération arrêtée trop tôt, nous avions recueilli 8 g. de mannite au lieu de 10, et 8 g. d'allodulcite au lieu de 12; mais lors de la concentration il s'est déposé du chlorure d'argent en quantité notable.

Le résidu obtenu, après dépôt des cristaux, ayant été additionné de phénylhydrazine en solution acétique, nous a donné des cristaux jaunes, fondant à 195-200° au bloc Maquenne, qui ne sont autres que la phénylhydrazone du mannose *d l*. L'oxydation que nous avons utilisée doit donc être ménagée, si l'on veut s'arrêter aux hexites.

Toutefois on peut gagner beaucoup de temps en opérant en solutions bien plus concentrées, 500 g. d'eau, p. ex., ponr 100 g. de glycol, mais à condition alors de n'ajouter l'acide osmique que peu à peu et par très petites quantités.

N° 107. — Synthèses asymétriques par le noir de platine (1) par M. G. VAVON et Mlle Boleslawa JAKUBOWICZ.

(1.7.1933.)

Ce mémoire contient un historique du problème de la synthèse asymétrique et un exposé des résultats obtenus, par hydrogénation au noir de platine des β-méthylcinnamates d'alcools actifs et saponification de l'éther-sel saturé. L'acide β-phénylbutyrique formé est actif. Cette synthèse asymétrique a été observée avec le menthol, le néomenthol, les carvomenthols *cis* et *trans*, les β et ε cholestanols. Le pouvoir rotatoire de l'acide ($\lambda = 578$) a varié de 1°,8 à 12°. Aucune relation simple n'apparaît entre ce pouvoir rotatoire et celui de l'alcool responsable de la synthèse asymétrique.

Le problème de la synthèse asymétrique a été posé par Pasteur. Les idées qu'il a émises à ce sujet ont été présentées parfois d'une façon incomplète ou même inexacte, aussi n'est-il pas inutile de rappeler les paroles suivantes, qu'il a prononcées le 22 Décembre 1883, devant la Société Chimique :

« Quand les principes immédiats essentiels à la vie prennent naissance, c'est sous l'influence de forces dissymétriques et c'est pourquoi la vie fait des substances dissymétriques. Quand le chimiste dans son laboratoire combine des éléments ou des produits nés de ces éléments, il ne met en jeu que des forces non dissymétriques. Voilà pourquoi toutes les synthèses qu'il détermine n'ont jamais la dissymétrie.....

« Est-ce à dire qu'il y ait là une séparation absolue? Non certes. Loin que je l'aie jamais dit ou pensé, j'ai, le premier, indiqué les moyens de la faire disparaître. Que faut-il pour imiter la nature? Il faut rompre avec vos méthodes qui sont, à ce point de vue, surannées et impuissantes. Il faut chercher à faire agir des forces dissymétriques, recourir à des actions de solénoïdes, de magnétisme, de mouvement dissymétrique lumineux, à des actions de substances elles-mêmes dissymétriques ».

Le problème est ainsi nettement posé : le chimiste peut faire la synthèse d'une substance active à partir de produits inactifs tout comme le fait la nature. Mais il est nécessaire qu'il mette en œuvre des forces dissymétriques d'origine *physique* ou *chimique*.

Cause de dissymétrie d'origine physique. — P. Curie (2) précisa la dissymétrie nécessaire à la formation de corps actifs; la cause doit présenter la dissymétrie de l'effet à produire, elle ne doit pas être superposable à son image par rapport à un plan. L'ensemble formé par un champ magnétique et un champ électrique superposés répond à cette condition.

Ph. A. Guye (3) essaya, sans succès, une telle synthèse asymé-

(1) Ce travail a été exposé devant la Société Chimique, section de Nancy, dans sa séance du 13 mai 1933.

(2) P. Curie, *Journal de Physique*, 1894, t. 3, p. 403.

(3) Ph. A. Guye, *Journal de Physique*, 1909, t. 7, p. 97.

trique par addition de brome sur le fumarate et le cinnamate de méthyle.

La *lumière polarisée circulairement*, indiquée par Le Bel (4) comme susceptible de produire une synthèse asymétrique, fut employée pour la première fois par A. Cotton (5) : une solution alcaline de tartrate racémique de cuivre fut soumise à cette lumière et décomposée partiellement ; aucune activité n'apparut.

Même insuccès de Freundler (6) dans la décomposition partielle de l'acétal de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque fait avec l'alcool amylique racémique, de Padoa (7) dans l'addition du brome sur l'acide angélique, de Henle et Haakh (8) dans la décomposition de l'acide méthyléthylcyanacétique racémique en nitrile méthyléthylacétique et de l'acide dichlorodiméthylsuccinique symétrique en acide β-chloro-α-méthylbutyrique.

Récemment W. Kuhn et Braun (9), puis Kuhn et Knopf (10) ont réussi à obtenir une substance active par décomposition partielle, sous l'influence de la lumière polarisée circulairement, de l'α-bromopropionate d'éthyle puis de la diméthyl-α-azidopropionamide racémiques. La rotation ($\lambda = 578$) de la substance non décomposée, très faible dans le premier cas, 0°,05, fut de + 0°78 à — 1°,04 dans le second. L'azide active ayant une rotation de 198°, la substance résiduelle contient dans le cas le plus favorable, environ une partie de corps actif pour 200 de racémique.

A vrai dire, ce n'est pas là une *synthèse* mais une *destruction* asymétrique.

Cause de dissymétrie d'origine chimique. — En 1894 Van't Hoff (11) à propos du camphre, puis E. Fischer (12) dans ses travaux sur les sucres soulignèrent le fait que lorsqu'on fait apparaître un nouveau carbone asymétrique dans une molécule active, ce carbone ne se construit pas toujours à égalité sous ses deux formes. Dans l'hydrogénation du camphre suivant que le groupe -CHOH- apparaît sous sa forme droite ou gauche, on obtient l'un ou l'autre des 2 isomères possibles, bornéol ou isobornéol ; or avec le sodium et l'alcool, il se forme presque uniquement du bornéol. De même l'action de l'acide cyanhydrique sur un sucre donne parfois un excès notable de l'une des cyanhydrines (ou de l'acide correspondant) : ainsi le mannose conduit à l'acide α-mannoheptonique avec un rendement de 87 0/0, l'autre isomère n'ayant pu être décelé par Fischer.

Dans ces réactions, la partie active de la molécule influence la synthèse du nouveau groupe -CHOH- et la rend asymétrique, mais la réaction terminée, la partie primitivement asymétrique et la

(4) Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, 1874, t. **22**, p. 347.
(5) A. Cotton, *Journal de Physique*, 1909, t. **7**, p. 87.
(6) Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. **1**, p. 657.
(7) Padoa, *Gazz. chim. ital.*, 1911 (1) t. **41**, p. 469.
(8) Henle et Haakh, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, t. **41**, p. 4261.
(9) W. Kuhn et Braun, *Naturwiss.*, 1929, t. **17**, p. 227.
(10) W. Kuhn et Knopf, *Z. physik. Chem.*, (B), 1930, t. **7**, p. 292.
(11) Van't Hoff, « *Die Lagerung der Atome im Raume* », 2ᵉ éd., p. 1[illegible]
(12) E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1894, t. **27**, p. 3210.

partie nouvellement construite *restent liées*. A de telles synthèses, sur lesquelles nous reviendrons, nous proposons, pour simplifier le langage, de donner le nom de synthèses asymétriques de *seconde espèce*.

Plusieurs chimistes ont cherché à faire des synthèses asymétriques, au sens ordinaire du mot, c'est-à-dire à créer des corps actifs à partir de matériaux inactifs, en faisant appel à un corps actif qui dirige la synthèse, mais *ne participe en aucune façon à la composition du produit final*

Cohen et Whiteley (13) ont tenté la transformation de l'acide pyruvique en acide lactique actif, par hydrogénation du pyruvate de menthyle et saponification du lactate formé. L'acide lactique ne présenta aucune activité. Le résultat fut également négatif dans l'hydrogénation du mésaconate et de l'α-méthylcinnamate menthyliques, dans la fixation du brome sur les cinnamates du menthol, de l'alcool amylique, de l'acide tartrique.

Kipping (14) n'obtint que des acides inactifs dans l'hydrogénation des acides pyruvique, lévulique, benzoylformique éthérifiés par le bornéol ou salifiés par la quinine.

Même insuccès dans les tentatives de E. Fischer qui fit agir l'acide cyanhydrique (15) puis le zinc éthyle (16) sur l'hélicine, glucoside de l'aldéhyde salicylique, afin d'obtenir, après élimination du glucose, la cyanhydrine $C^6H^4<^{CHOH-CN}_{OH}$ et l'alcool $C^6H^4<^{CHOH-C^2H^5}_{OH}$. Il ne put isoler la cyanhydrine et l'alcool fut inactif.

La première synthèse asymétrique fut réalisée par Markwald (17) dans la décomposition de l'acide méthyléthylmalonique, sous forme de sel de brucine, en acide méthyléthylacétique :

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} \rightarrow CO^2 + \begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CO^2H\end{matrix}$$

L'acide méthyléthylacétique fut obtenu avec un pouvoir rotatoire de $[\alpha_D] = -1°,7$ celui de l'acide non racémisé étant de 17°.

La valeur de cette expérience, en tant que synthèse asymétrique a été discutée (18). L'addition de brucine à l'acide méthyléthylmalonique conduit à *un seul* des deux sels possibles. Pour Cohen et Patterson, l'acide donne, en solution aqueuse, des ions actifs $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO^{2-}\\CO^2H\end{matrix}$, en nombre égal sous forme droite et gauche, et la brucine a pour effet de séparer ces deux inverses optiques, par suite de la solubilité inégale des deux sels, comme la chose se

(13) Cohen et Whiteley, *J. chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 1305.
(14) Kipping, *Proc. Chem. Soc.*, 1900, t. **16**, p. 226.
(15) E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, t. **34**, p. 629.
(16) E. Fischer et Slimmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. **36**, p. 2575.
(17) Markwald, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1704, t. **37**, p. 349.
(18) Cohen et Patterson, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. **37**, p. 1012. — Markwald, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. **37**, p. 1368.

passe dans le dédoublement des racémiques. L'équilibre entre les ions droits et gauches qui se rétablit constamment en solution permet ici une précipitation totale de l'acide.

Markwald a montré que la formation d'un seul sel de brucine a lieu dans les milieux non ionisants, de sorte qu'on ne peut pas faire jouer aux ions un rôle de premier plan, dans l'équilibre en solution. On peut traduire cet équilibre de la façon suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} + B \rightleftarrows \left\{ \begin{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO^2H,B \\ CO^2H \end{matrix} \\ \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H,B \end{matrix} \end{matrix} \right.$$

où le passage d'un sel à l'autre se fait par l'intermédiaire de l'acide inactif et non des ions actifs.

Si l'on convient de donner le nom de synthèse à la résultante des additions et scissions successives ci-dessus et de la précipitation, résultante qui se traduit par l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} + B = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO^2H,B \\ CO^2H \end{matrix}$$

on a réalisé au moment de la précipitation *intégrale* de l'acide sous forme d'un seul sel, une synthèse asymétrique *totale* de seconde espèce, que la décomposition du sel transforme en une synthèse asymétrique *partielle* de première espèce.

Il n'en reste pas moins vrai que l'on saisit ici, sur la formation du sel de brucine, l'étroite parenté qui unit la synthèse asymétrique au dédoublement des racémiques.

Peu de temps après le travail de Markwald, Mc Kenzie (19) fit toute une série de synthèses asymétriques par action des magnésiens sur les éthers actifs des acides cétoniques comme dans l'exemple ci-dessous (M = menthyle) :

$$C^6H^5.CO.CO^2M + CH^3MgI \rightarrow C^6H^5.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}.CO^2M \rightarrow C^6H^5.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}.CO^2H$$

L'acide obtenu ici avait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -9°,5$.

Citons aussi l'hydrogénation du benzoylformiate de menthyle, en mandélate, par l'amalgame d'aluminium (20). Pendant la saponification du mandélate, il se produit une forte racémisation que Mc Kenzie évite en partie en acétylant au préalable la fonction alcool. L'acide mandélique obtenu dans deux expériences, possède

(19) Mc Kenzie, *J. Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1249; 1905, t. **87**, p. 1373; 1906, t. **89**, p. 365. — Mc Kenzie et Muller, *J. Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 544. — Mc Kenzie et Richtie, *Biochem. Z.*, 1931, t. **231**, p. 412, et t. **237**, p. 1.

(20) Mc Kenzie et Humphries, *J. Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 1105.

comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -15°,6$ et $-10°,9$, l'acide pur ayant un pouvoir rotatoire de 150°.

Un fait intéressant observé par Mc Kenzie mérite d'être mentionné ici : la racémisation, pendant la saponification, ne se fait pas au même degré sur l'acétylmandélate dérivant de l'acide droit et l'acétylmandélate dérivant de l'acide gauche, de sorte qu'un mélange à parties égales de ces 2 éthers, c'est-à-dire *l'éther de l'acide racémique* donne, par saponification totale, un *acide actif*. On pourrait donc avoir, à l'hydrogénation, le racémate et, après saponification, un acide actif; l'asymétrie apparaîtrait non au moment où se construit le carbone asymétrique, mais par suite d'une isomérisation ultérieure. Cette isomérisation ne conduit d'ailleurs qu'à un faible pouvoir rotatoire, de l'ordre de 3 à 4°.

Citons encore quelques synthèses asymétriques récentes : H. Erlenmeyer (21) fixe du brome sur l'acide cinnamique combiné à la *d*-cinchotine (hydrure de cinchonine); il obtient un acide dibromé à 51,3-51,9 0/0 d'isomère droit, quand il fait agir les vapeurs de brome sur le sel solide, et à 57,8-58,3 0/0 quand il opère en solution dans le chloroforme.

Shriner et ses collaborateurs condensent le nitrite (22) puis le nitrate (23) de β-octyle actif avec la *p*-méthylcyclohexanone en présence d'éthylate de sodium ou de potassium. Ils font ainsi apparaître une fonction oxime ou un groupe NO^2 en α du carbonyle et le sel alcalin est actif dans les 2 cas.

***

Le problème de la synthèse asymétrique présente un grand intérêt parce qu'il est lié à l'origine des corps actifs qui jouent un rôle si important dans les cellules des êtres vivants, mais aussi parce que la connaissance exacte de l'effet directeur d'une molécule active sur la construction d'une nouvelle partie asymétrique permettrait de saisir les relations qui existent entre deux parties d'une même molécule au cours de ses transformations chimiques.

Il est par suite intéressant de multiplier les essais, d'amasser les faits dont le rapprochement permettra peut-être de dégager quelques aspects de ces relations.

L'hydrogénation au noir de platine nous a paru susceptible d'être utilisée avec fruit dans un tel but ; elle permet, en effet, des synthèses asymétriques de seconde espèce à haut rendement : le camphre donne au moins 90 0/0 d'isobornéol, la menthone 80 à 85 0/0 de néomenthol.

Le travail entrepris dans cette voie est encore incomplet, mais les circonstances nous obligeant à l'interrompre momentanément, nous donnons ici les résultats déjà acquis.

Pour tenter une synthèse asymétrique, nous avons choisi l'hydrogénation de l'acide β-méthylcinnamique en acide β-phénylbutyrique, qu'on effectue par la suite de réactions :

(21) H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta.*, 1930, t. 13, p. 731.
(22) Pezold et Shriner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 4707.
(23) Shriner et Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, t. 55, p. 766.

$$C^6H^5.\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}{=}CH.CO^2H + ROH \rightarrow C^6H^5.\overset{CH^3}{C}{=}CH.CO^2R + H^2O$$

$$C^6H^5.\overset{CH^3}{C}{=}CH^2.CO^2R + H^2 \rightarrow C^6H^5.\overset{CH^3}{CH}.CH^2.CO^2R$$

$$C^6H^5.\overset{CH^3}{CH}.CH^2.CO^2R + H^2O \rightarrow C^6H^5.\overset{CH^3}{CH}.CH^2.CO^2H + ROH$$

L'alcool actif ROH mis en œuvre au début se retrouvant en fin de réaction.

Le choix de cet acide se justifie par le fait que la racémisation de l'acide β-phénylbutyrique, pendant la saponification de ses éthers, est beaucoup moindre que pour les éthers où le carbone asymétrique est en α de la fonction acide.

Afin d'éviter un dédoublement éventuel de l'acide racémique, il faut réaliser une saponification complète, ce qu'on vérifie, en dosant sur une prise d'essai, la soude disparue.

La saponification terminée, on chasse l'alcool éthylique, on ajoute de l'eau, on extrait l'alcool actif à l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus trace d'activité.

On détermine la rotation de la solution alcaline, puis on acidule par l'acide sulfurique, on extrait à l'éther et on chasse le solvant sous vide au B.-M. jusqu'à poids constant.

C'est sur cet acide, *qui n'a subi aucun fractionnement* qu'on mesure le pouvoir rotatoire.

Des divers éthers étudiés, l'éther du menthol a donné la plus forte synthèse asymétrique, c'est également lui le plus facile à obtenir; aussi l'avons-nous employé pour étudier l'influence de différents facteurs : nature du solvant, température, poids de platine.

Comme solvants nous avons comparé l'oxyde de butyle, l'acide acétique et l'oxyde de butyle contenant de l'acide chlorhydrique. Les pouvoirs rotatoires de l'acide β-phénylbutyrique ont été respectivement de $[\alpha]_{578} = +12° + 11°,6$ et $+6°,9$. L'acide chlorhydrique qui joue un rôle marqué dans certaines synthèses asymétriques de seconde espèce (formation privilégiée de cyclanols *cis*) diminue ici notablement le taux de la synthèse asymétrique.

Des expériences faites dans l'oxyde de butyle à $+80°$, $+15°$ et $-18°$ ont donné, comme pouvoir rotatoire, $+4°,8$ $+12°$ et $+11°,7$; une température élevée semble donc défavorable à l'action dissymétrique.

Avec des poids différents (2,6 g. et 0,65 g.) d'un même platine on a obtenu $+12°$ et $+10°,3$, résultats peu différents bien que la durée de l'hydrogénation ait été de 4 et 23 minutes.

Rôle de la structure de l'alcool actif. — Toutes les expériences qui suivent ont été faites à la température ordinaire, dans l'oxyde de butyle avec 2,6 g. de platine.

Nous avons employé 3 couples d'alcools cycliques présentant

l'isomérie *cis-trans* : menthol et néomeathol, carvomenthol *cis* et *trans*, β et ε choiestanols.

Le tableau ci-dessous, qui résume les résultats donne le pouvoir rotatoire ($\lambda = 578$) de l'alcool et du méthylcinnamate (dans le chloroforme $c = 5$ 0/0), de l'acide β-phénylbutyrique obtenu (benzène $c = 4$ à 5 0/0) :

	Alcool	Ether	Acide
Menthol	— 46°,6	— 69	12°
Néomenthol	+ 20°,8	—	4°,9
Carvomenthol *cis*	— 42°,2	19°,3	— 3°,2
Carvomenthol *trans*	+ 23°,9	+ 31°,1	+ 1°,8
β-Cholestanol	+ 22°	+ 21°	— 3°
ε-Cholestanol	25°	—	2°,3

Une synthèse asymétrique a donc été réalisée dans les 6 cas étudiés, le pouvoir rotatoire obtenu variant de 1°,8 à 12°, alors que celui de l'acide gauche pur est selon Rupe (24) de $[\alpha]_D = -57°,23$ (benzène $c = 9,81$ 0/0). Dans le cas le plus favorable, celui de l'éther menthylique, on obtient donc 60 0/0 d'acide droit contre 40 0/0 d'acide gauche.

Aucune relation n'apparaît entre le sens ou le taux de la synthèse asymétrique et le signe ou la valeur du pouvoir rotatoire de l'alcool directeur ou de son éther. On ne peut davantage prévoir le sens de la synthèse d'après la structure du carbone asymétrique de la fonction alcool : ceci exigerait des signes opposés pour les acides obtenus à partir des 2 alcools d'un même couple, ce qui n'a pas lieu pour les 2 derniers couples.

Mc Kenzie (25) a donné récemment une explication ingénieuse du mécanisme des synthèses asymétriques dans l'action des magnésiens sur les éthers-sels cétoniques. Ces éthers présentent une mutarotation qui serait due à la formation de molécules à double liaison C $\rightarrow$ O semi-polaire. Le carbone cétonique serait ainsi asymétrique ; il ajouterait son effet propre à la dissymétrie déjà existante, d'où la mutarotation. Sa structure se conserverait pendant l'action du magnésien et on pourrait, d'après l'auteur, déduire le signe du pouvoir rotatoire de l'acide alcool du sens de la mutarotation (*a*).

Nous n'avons pas observé de mutarotation dans le cas des méthylcinnamates étudiés.

Peut-être faut-il chercher pour ces synthèses asymétriques une interprétation analogue à celle que l'un de nous a proposée pour les synthèses asymétriques de seconde espèce citées plus haut. (Hydrogénation des cyclanones α-substituées en alcools *cis*) (*b*) : la

(24) Rupe et Busolt, *Lieb. Ann.*, 1908, t. **369**, p. 322.
(25) Mc Kenzie et Richtic, *Biochem. Z.*, 1931, t. **237**, p. 1.

(*a*) Une remarque nous semble s'imposer : même si l'on admet que la structure du carbone asymétrique cétonique se conserve dans l'acide alcool, celui-ci pourra néanmoins être droit ou gauche suivant la nature du radical introduit; la règle donnée ci-dessus ne pourrait, par suite, s'appliquer qu'aux radicaux choisis dans un domaine limité.

(*b*) Si l'hydrogénation du camphre droit en isobornéol gauche, ou de la menthone gauche en néomenthol droit constitue une synthèse asy-

molécule d'éther-sel est ramassée sur elle-même, ce qui amène la double liaison au voisinage du cycle de l'alcool, les deux valences C = C occupent des positions dissymétriques, elles sont inégalement protégées par les atomes voisins: la probabilité de rupture à l'hydrogénation est différente pour les deux valences; or la rupture de l'une conduit au corps droit, la rupture de l'autre au corps gauche, d'où formation inégale des deux isomères.

Une relation serait donc à chercher entre la synthèse asymétrique et l'empêchement stérique que peuvent apporter les deux côtés du cycle de l'alcool.

Nos expériences sont encore trop peu nombreuses et trop peu variées pour être utilement discutées à ce point de vue.

Partie expérimentale.

Acide β-méthylcinnamique C^6H^5-CCH^3=CH-CO^2H. — Cet acide a déjà été préparé par Schroeter (27) puis par Rupe et Busolt (24), par condensation de l'acétophénone avec les halogénoacétates d'éthyle, en présence de zinc et de magnésium, déshydratation de l'oxyéther, puis saponification du méthylcinnamate. Nous avons fait la condensation de l'iodacétate d'éthyle et de l'acétophénone par le couple zinc-cuivre et la déshydratation de l'oxyéther en le chauffant avec une solution à 3 0/0 d'acide sulfurique dans l'oxyde de butyle pendant une heure à l'ébullition (28).

Le rendement en acide β-méthylcinnamique F. 96-97° fut de : 40 0/0.

β-méthylcinnamate de menthyle — On chauffe à 150°, pendant

---

métrique de seconde espèce, l'hydrogénation d'une cyclanone α substituée *racémique* en alcool *cis racémique* constitue la superposition des deux synthèses asymétriques de seconde espèce que l'on obtiendrait séparément sur la cétone droite et sur la cétone gauche. Dans chacune de celles-ci, le carbone asymétrique -CHOH- apparaîtrait seulement sous l'une de ses formes, droite dans l'une, gauche dans l'autre :

-CHR.CO- → -CHR.CHOH-
+   +   + (ou —)
-CHR.CO- → -CHR.CHOH-
—   —   — (ou +)
} = cis racémique

Il en est de même des condensations des magnésiens avec les alcools cétoniques racémiques R-CHOH-CO-R' qui ne donnent que l'un des 2 racémiques R-CHOH-COH<$^{R'}_{R'}$ (M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy (26)).

D'une façon générale, il y a superposition de 2 synthèses asymétriques de seconde espèce, dans toute réaction qui donne naissance à un nouveau carbone asymétrique et qui, réalisée à partir d'un racémique, ne conduit pas à un produit contenant 50 0/0 de chacun des 2 isomères racémiques possibles.

(26) M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1925; t. **37**, p. 1247; *C. R.*, 1933, t. **196**, p. 1407.
(27) Schroeter, *Ber. dtsch. chem. Ges*, 1908., t. **41**, p. 5.
(28) Cf. Vavon et Barbier, *Bull Soc. Chim.*, 1931, t. **49**, p. 567.

9 heures, un mélange d'acide (10 g.), de menthol (20 g.) et d'acide sulfurique (0,5 g.). On reprend par l'éther, on lave à l'eau, on chasse l'éther et le menthol en excès, puis on fait cristalliser dans l'alcool aqueux à 80 0/0. On obtient 10 g. de β-méthylcinnamate de lmenthyle fondant à 80° — 82°. Sa rotation en solution à 5 0/0 dans le benzène est de :

	578	546	436
α sous 20 cm	— 6°,54′	— 7°,48′	— 12°,30′
[α]	— 69°	— 78°	— 125°

Rupe (24) donne $[\alpha]_D = -65°,89$, pour une solution benzénique ($c = 9,99$).

Hydrogénation du β-méthylcinnamate de menthyle.

I. — On dissout 3,2 g. d'éther menthylique dans 50 cm³ d'oxyde de butyle. On hydrogène avec 2,6 g. de noir de platine. l'absorption rapide au début, ralentit après fixation d'environ une molécule (275 cm³) sans cependant s'arrêter.

Volumes (cm³)	0	50	100	150	200	250	300	325
Temps (minutes)	0	2	4	6	8	11	15	19

Le noyau s'hydrogène après la double liaison, mais les 2 réactions empiètent légèrement l'une sur l'autre de sorte que l'acide phénylbutyrique obtenu est impur. Ceci n'a aucune portée sur la réalité de la synthèse asymétrique, car des deux impuretés, l'acide méthylcinnamique est inactif et l'acide cyclohexylbutyrique n'est actif que s'il y a synthèse asymétrique.

Nous avons toujours fixé un léger excès d'hydrogène (325 cm³ au lieu de 275 cm³ pour H^2); ceci a pour effet, au point de vue de l'impureté, de remplacer 3 molécules d'acide méthylcinnamique par une acide cyclohexylacétique (*a*).

Pour saponifier l'éther on le dissout dans 75 cm³ d'alcool, on ajoute 2 cm³ 7 de potasse normale (excès de 10 0/0) et on complète à 100 cm³. Après 3 heures d'ébullition, une prise d'essai indique une disparition de 7 cm³ de potasse soit une saponification des 2/3 ; on ajoute 9 cm³ 5 de potasse, soit le double de la quantité nécessaire, on porte à l'ébullition pendant une heure et on abandonne dans un thermostat à 69° pendant la nuit. Le lendemain la saponification est terminée. On chasse l'alcool jusqu'à sec, on reprend par l'eau, on extrait 5 fois à l'éther : le solvant de la 3e extraction donne

(a) Une hydrogénation poussée à fond sur l'acide phénylbutyrique actif (celui de l'expérience II) a donné l'acide cyclohexylbutyrique complètement racémisé. Peut-être au cours de l'hydrogénation apparait-il une transformation ou un équilibre du genre suivant

$$C_6H_{11}\text{—}C\begin{cases}CH^3\\CH^2CO^2H\\H\end{cases} \longrightarrow C_6H_{10}{=}C\begin{cases}CH^3\\CH^2.CO^2H\end{cases}$$

qui aurait pour effet de faire disparaitre momentanément le carbone asymétrique.

encore une rotation de 4' sous 10 cm. pour le jaune du mercure ; le dernier solvant est inactif.

On précipite l'acide de sa solution alcaline par l'acide sulfurique, on extrait à l'éther, on sèche sur chlorure de calcium, on chasse l'éther et on maintient sous vide au b.-m. jusqu'à poids constant.

On obtient 1,35 g. d'acide qu'on dissout dans le benzène (V = 25 cm³, C = 5,4).

	578	546	436
α sous 20 cm	+ 1°,18'	+ 1°,26'	+ 2°,40'
[α]	+ 12°	+ 13°,3	+ 24°,7

Il y a donc synthèse asymétrique; si l'on rapproche ces nombres du pouvoir rotatoire de l'acide phénylbutyrique pur donné par Rupe $[\alpha]_D = -57°23$, soit environ $[\alpha]_{578} = -60°$, on voit qu'il s'est fait 60 molécules droites pour 40 molécules gauches.

II. — Hydrogénation de 3,2 g. de β-méthylcinnamate de menthyle comme dans I, l'oxyde de butyle étant remplacé par l'acide acétique, on chasse l'acide acétique sous vide; on fait la saponification comme dans I, mais on met dès le début 2 molécules de potasse. on porte à l'ébullition pendant 4 heures et on abandonne à 69° pendant la nuit.

L'acide 1,65 g. dissous dans le benzène (V = 25 cm³; C = 6,6) donne :

	578	546	436
α sous 10 cm	+ 16'	+ 50'	+ 1°,32'
[α]	+ 11°,6	+ 12°,6	+ 23°,2

III. — Hydrogénation de 3,2 g, comme dans I, mais à l'oxyde de butyle on ajoute 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, l'absorption est plus lente; 325 cm³ en 34 minutes au lieu de 19 minutes. On lave à l'eau, on chasse l'oxyde de butyle sous vide et on fait la saponification comme dans II.

L'acide 1,5 g. dissous dans le benzène (V = 25 cm³; C = 6) présente une coloration légèrement jaune qui empêche des mesures précises dans le violet.

	578	546
α sous 10 cm	+ 25'	+ 30'
[α]	+ 6°,9	+ 8°,3

La présence d'acide chlorhydrique diminue le taux de la synthèse asymétrique de près de moitié.

IV. — On hydrogène 2,9 g. de β-méthylcinnamate de menthyle dans 50 cm³ d'oxyde de butyle avec 0,65 g. de platine au lieu de 2,6 g. (I), 300 cm³ sont fixés en 57 minutes (15 minutes avec 2,6 g.). La saponification est faite comme dans II.

L'acide 1,37 g. dissous dans le benzène (V = 25 cm³; C = 5,48) donne :

	578	546	436
α sous 20 cm.......	+ 1°,8'	+ 1°,16'	+ 2°,16'
[α]	+ 10°,3	+ 11°,5	+ 20°,6

V. — Tandis que les 4 expériences précédentes sont faites à la température ordinaire, l'hydrogénation V est faite à — 18°, sur 1,6 g. d'éther-sel dissous dans 50 cm³ d'oxyde de butyle avec 2,6 g. de platine. On fixe 165 cm³ en 35 minutes. On saponifie comme dans II.

L'acide 0,75 g. dissout dans le benzène (V = 12 cm³ 5 ; C = 6) donne :

	578	546	436
α sous 10 cm.......	+ 42′	+ 48′	+ 1°,28′
[α]	+ 11°,7	+ 13°,3	+ 24°,4

Ces résultats sont très voisins de ceux de I.

VI. — Expérience identique à la précédente, mais la température est de + 80°. L'absorption est très rapide : 200 cm³ sont fixés en moins d'une minute.

L'acide 0,70 g. dissous dans le benzène (V = 12,5 ; C = 6) donne :

	578	546	436
α sous 10 cm.......	+ 16′	+ 20′	+ 32′
[α]	+ 4°,8	+ 5°,9	+ 9°,5

Le taux de la synthèse asymétrique tombe ainsi aux 2/5 de ce qu'il est à — 18° ou à + 15°.

β-*Méthylcinnamate de néomenthyle.*

On prépare le néomenthol par hydrogénation de la menthone au noir de platine (29), on le purifie par le succinate acide qu'on fait cristalliser dans l'éther de pétrole.

Le néomenthol, régénéré du succinate F = 67-69°, distille à 92-95° sous 10 mm. et présente une rotation sous 10 cm. de α_{578} = + 10°,40.

Un essai d'éthérification dans les conditions employées pour le menthol (chauffage de l'acide et de l'alcool en présence d'acide sulfurique) a échoué; on sait par ailleurs que l'éthérification est plus lente (29) et que la déshydratation est bien plus facile (28) pour le néomenthol que pour le menthol.

Nous avons pu réaliser l'éthérification par l'anhydride. Pour préparer celui-ci, on chauffe l'acide avec un excès d'anhydride acétique pendant 8 heures à l'ébullition, on chasse l'acide acétique et l'excès d'anhydride acétique sous vide, d'abord au bain-marie puis jusqu'à 160°. On vérifie par titrage à la soude que la substance résiduelle a bien le poids moléculaire de l'anhydride cherché.

On chauffe 9 g. de cet anhydride avec 1,5 g. de néomenthol à 150-160°, pendant 8 heures ; on fait bouillir avec de l'eau pendant 3 heures pour hydrater l'anhydride en excès (temps que des essais préliminaires ont montré nécessaire pour une hydratation totale). On ajoute de la soude, on extrait à l'éther, on sèche sur chlorure de calcium et on évapore le solvant.

Le β-méthylcinnamate de menthyle 2,5 g., qui refuse de cristalliser, est hydrogéné suivant I. L'absorption est plus lente qu'avec l'éther menthylique : 290 cm³ en 44 minutes.

(29) Cf. Vavon et Couderc, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 405.

La saponification est pénible : l'éther chauffé dans les conditions de II n'est saponifié qu'aux 2/3 après 7 heures d'ébullition et une nuit à 69°. Après un nouveau chauffage de 10 heures à l'ébullition et une nuit à 69°, la saponification est terminée. L'acide obtenu est coloré et ce n'est qu'après décoloration au noir animal de sa solution benzénique qu'on peut faire les lectures polarimétriques. On chasse le solvant jusqu'à poids constant et l'acide obtenu 0,68 g. est dissous à nouveau dans le benzène (V = 12 cm³ 5 ; C = 5,44).

	578	546
α sous 10 cm.........	— 16′	— 20′
[α]	— 4°,9	— 6°,1

La synthèse asymétrique est moins prononcée qu'avec le menthol. Toutefois la saponification ayant été beaucoup plus lente (17 heures à l'ébullition au lieu de 4 heures et deux nuits à 69° au lieu d'une nuit), il est nécessaire, avant de tabler sur les nombres ci-dessus, de reprendre ces expériences en vue d'étudier la racémisation possible.

β-Méthylcinnamate de carvomenthyle cis.

L'hydrogénation de la carvone au noir de platine donne successivement la carvotanacétone, la tétrahydrocarvone, puis le carvomenthol (30). L'absorption est rapide pendant les deux premiers temps de la réaction, plus lente pendant la dernière partie.

CO → CO → CO → C<H OH

C'est là, avec l'hydrogénation du limonène (31), les premiers exemples d'hydrogénation sélective, par le noir de platine, qui aient été donnés.

Quand on veut préparer des quantités importantes de carvomenthol, il est préférable de scinder la réaction : on prépare d'abord la tétrahydrocarvone, ce que l'on peut faire sur une plus grande quantité, puis on termine la réaction avec un platine frais, partant plus actif.

Afin d'augmenter la proportion d'isomère cis, on aurait pu songer à faire l'hydrogénation de la tétrahydrocarvone en présence d'acide chlorhydrique qui, comme on le sait, favorise en général la formation d'isomère cis. Nous avons vérifié qu'ici, comme dans le cas de la menthone, l'acide chlorhydrique catalyse une mutarotation, due sans doute à un changement de structure du carbone asymétrique situé en α du groupe CO.

(30) Vavon, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 68.
(31) Vavon, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1675.

Le tableau ci-dessous montre cette mutarotation sur une solution de 1,332 g. de tétrahydrocarvone, dans 25 cm³ d'oxyde de butyle, à laquelle on ajoute deux gouttes d'une solution 3 *n* d'acide chlorhydrique dans l'oxyde de butyle.

[α]	578	546	436
Sans ClH	— 24°,1	— 28°,7	— 61°,2
Avec ClH après 1 heure	— 23°,4	— 27°,8	— 58°,7
— — 16 —	— 17°,8	— 21°,6	— 46°,5
— — 64 —	— 17°,4	— 20°,7	— 15°,6

Nous avons fait successivement l'hydrogénation de la carvone en tétrahydrocarvone dans l'éther, puis celle de la tétrahydrocarvone en carvomenthol, dans l'éther sans acide chlorhydrique.

On a obtenu les rotations suivantes sous 10 cm.

	578	546	436
Carvone	+ 61°,26′	—	—
Tétrahydrocarvone	— 24°,50′	— 29°,10	— 62°,12′
Carvomenthol	— 32°,24′	— 36°,52	— 61°,44′

On a purifié ce carvomenthol (*a*) par son phtalate acide F = 121-122° dont la rotation dans le chloroforme (C = 5) est de

	578	546	436
α sous 20 cm	— 5°,4	— 5°,46′	— 9°,44′
[α]	— 50°,7	— 57°,7	— 97°,3

La saponification de ce phtalate donne un carvomenthol de Eb_{36} : 125° (d_{17} = 0,904) dont le pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_{578} = -42°,2 \qquad [\alpha]_{546} = -47°,9 \qquad [\alpha]_{436} = -80°$$

Le β-méthylcinnamate de carvomenthyle cis est préparé par action de l'anhydride sur l'alcool. Après 4 cristallisations dans l'alcool il fond à 76-78°. Rotation dans le chloroforme (C = 2,5).

	570	646	436
α sous 20 cm	— 58′	— 1°,4′	— 1°,18′
[α]	— 19°,3	— 21°,3	— 26°

On hydrogène 1,6 g. de cet éther dans 50 cm³ d'oxyde de butyle avec 2,7 g. de platine; on fixe 190 cm³ en 4 minutes. La saponification est faite comme dans 11.

On obtient 0,78 g. d'acide dont la rotation dans le benzène est de (V = 12 cm³ 5 ; C = 6,34).

	578	546	436
α sous 10 cm	— 12′	— 17′	— 24′
[α]	— 3°2	— 4°,5	— 6°,4

(*a*) Une étude plus détaillée des carvomenthols *cis* et *trans* paraîtra ultérieurement.

β-Méthylcinnamate de carvomenthol trans.

Pour préparer l'alcool trans on peut appliquer 2 méthodes : hydrogéner la tétrahydrocarvone par le sodium et l'alcool ou transposer le dérivé sodé du carvomenthol cis sous l'action de la chaleur. L'expérience montre que cette dernière méthode est préférable.

On chauffe 127 g. de carvomenthol cis et 18 g. de sodium, en atmosphère d'azote à 240°, pendant 8 heures. L'alcool brut transposé a comme rotation.

	578	546	436
α sous 10 cm.......	+ 5°,8′	+ 5°,32′	+ 5°,20′

Le phtalate acide, malgré des cristallisations répétées dans la ligroïne, le mélange benzène-ligroïne, l'acide acétique aqueux fond mal vers 85-87°. Son pouvoir rotatoire dans le chloroforme (C = 5 est de

$[\alpha]_{578} = + 55°,7$ $[\alpha]_{546} = + 64°,3$ $[\alpha]_{436} = + 117°$.

Le carvomenthol trans régénéré de ce phtalate a comme constantes :

$E_7 = 96°$ $d_{17} = 0,905$ et $[\alpha]_{578} = + 23°,9$ $[\alpha]_{546} = + 27°,2$ $[\alpha]_{436} = + 45°,6$

Le β-méthylcinnamate de carvomenthyle trans, préparé comme l'éther du menthol n'a pu être obtenu cristallisé. Rectifié sous vide de 1 mm, il donne comme rotation dans le chloroforme (1,26 g. dans 25 cm³ ; C = 5,04).

	578	546	436
α sous 20 cm.......	+ 3°,8′	+ 3°,30′	+ 5°
[α]	+ 31°,3	+ 34°,7	+ 49°,6

On fait l'hydrogénation sur 3,2 g. d'éther-sel dans 50 cm³ d'oxyde de butyle avec 2,6 g. de platine. On fixe 320 cm³ en 7 minutes. On fait la saponification comme dans II.

L'acide 1,35 g. dissous dans le benzène (V = 12 cm³ 5 ; C = 10,8 donne :

	578	546
α sous 10 cm.......	— 12′	— 15′
[α]	— 1°,8	— 2°,3

Les synthèses asymétriques réalisées à l'aide des carvomenthols sont donc à un taux plus faible que celles qu'on réalise par les menthols.

β-Méthylcinnamate de l'ε-cholestanol.

Les cholestanols employés dans ce travail sont ceux qui ont été décrits dans un mémoire précédent (32).

Bien que les expériences faites sur l'ε-cholestanol soient insuffisantes et doivent être reprises, nous donnons néanmoins ici les premiers résultats obtenus à titre d'indication.

(32) VAVON et Mlle JAKUBOWICZ, *Bull. Soc. chim.*, 1933, t. 53, p. 58?.

Le β-méthylcinuamate d'ε-cholestanol, préparé par action de l'acide sur l'alcool en présence d'acide sulfurique, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé.

On hydrogène 4,8 g. d'éther brut dans 100 cm^3 d'oxyde de butyle avec 3 g. de platine, l'absorption très rapide au début (110 cm^3 en 3 minutes) ralentit : on fixe encore 150 cm^3 en 20 minutes. La 1re partie de la réaction correspond sans doute à l'hydrogénation du carbure éthylénique formé par déshydratation du cholestanol, carbure qui, ici, ne peut être chassé par chauffage sous vide comme dans le cas des alcools terpéniques. Après saponification, on obtient 0,22 g. d'acide (au lieu de 0,87 si l'éter était pur) ; dissous dans le benzène, cet acide donne (V = 5 cm^3 ; C = 3,66).

	578	546
α sous 10 cm	— 5′	— 8′
[α]	— 2°,3	— 3°,6

β-Méthylcinnamate de β-cholestanol

L'éther du β-cholestanol a été préparé par l'anhydride et par l'acide en présence d'acide sulfurique. Ce dernier procédé est le plus commode : On chauffe poids égaux de β-cholestanol et d'acide β-méthylcinnamique avec de l'acide sulfurique (2 0/0 du mélange) à 160° pendant 10 heures. On reprend par l'éther, on lave à la soude, on décolore au noir animal, on chasse l'éther et on reprend par un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydré (4 pour 1). Après 3 cristallisations on obtient un solide qui fond à 116° en donnant des cristaux liquides dont la coloration, verte par réflexion, devient très vive à 127°. A 128° le liquide est clair.

Dissous dans le chloroforme (C = 5) cet éther-sel a comme rotation

	578	546	436
α sons 20 cm	+ 2°,6′	+ 2°,22′	+ 4°,20
[α]	+ 21°	+ 23°,7	+ 43°,3

On fait l'hydrogénation sur 2,75 g. dans 100 cm^3 d'oxyde de butyle avec 2,6 g. de platine ; on fixe 125 cm^3 en 5 minutes. La saponification est faite comme dans II.

L'acide, 0,70 g. dissous dans le benzène (V = 12 cm^3 5 ; C = 5,6) donne :

	578	546
α sous 18 cm	— 10′	— 14
[α]	— 3°	— 4°,2

Ici encore le taux de la synthèse asymétrique est plus faible que dans le cas du menthol.

Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.

N° 108. — Sur l'action favorisante du plomb dans les hydrogénations par l'amalgame de sodium; par M. Gabriel BERTRAND et Mme S. DELAUNEY-AUVRAY.

(13.7.1933.)

Depuis que Kékulé a réussi à transformer les acides fumarique et maléique en acide succinique par l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau (1), cet amalgame est devenu d'un usage courant comme réactif d'hydrogénation dans les laboratoires de chimie. Le mercure ne paraît intervenir que pour modérer la réaction de l'eau sur le métal alcalin et tout se passe comme si chaque atome de sodium (2), réagissant sur une molécule d'eau :

$$Na + H^2O = HONa + H$$

libérait de l'hydrogène atomique, plus apte à entrer en combinaison que l'hydrogène moléculaire.

En pratique il n'en est pas entièrement ainsi, une fraction plus ou moins grande de l'hydrogène se dégage à l'état gazeux et l'on doit employer un excès de réactif. Il arrive même, parfois, que l'hydrogénation par l'amalgame de sodium donne lieu à des échecs complets. C'est ainsi que O. Aschan, répétant une expérience de Herrmann sur la réduction de l'acide benzoïque (3), a d'abord dépensé plusieurs kilogrammes d'amalgame alcalin sans résultat parce qu'il avait préparé son réactif dans une marmite émaillée et qu'une certaine proportion d'étain était passée en dissolution dans l'amalgame. Aschan a recommandé, à la suite de ses expériences, de n'employer que du mercure soigneusement purifié et d'éviter, pour la préparation, de se servir de récipients susceptibles d'introduire des métaux étrangers (4). La même année, Ad. von Baeyer, dans ses recherches sur la constitution du benzène (5), plus tard E. Fischer, au cours de ses travaux sur les synthèses dans la série des sucres, ont éprouvé des échecs analogues ; ils ont émis la supposition que les traces de fer pouvaient entraver l'action hydrogénante de l'amalgame de sodium et ils ont proposé de préparer celui-ci dans un creuset de terre ou dans un mortier de porcelaine à partir de mercure aussi pur que possible (6).

Ces précautions sont devenues classiques, sans que l'on soit parvenu à expliquer le mécanisme de l'action inhibitrice des métaux étrangers au mercure et au sodium. Aussi les résultats que nous avons obtenus en ajoutant de petites quantités de plomb à l'amal-

(1) Kékulé, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1861, 1er supplément, p. 129.

(2) Probablement après son union avec le groupement chimique intéressé.

(3) Herrmann, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1864, t. 132, p. 75.

(4) Aschan, *Ber. dtsch. chem. Ges*, 1891, t. 24, p. 1864.

(5) V. Baeyer, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1891, t. 265, p. 169.

(6) E. Fischer, *Ber. dtsch. chem., Ges.*, 1892, t. 25, en note, p. 125.

game alcalin présentent-ils à la fois un intérêt pratique et un intérêt théorique (7).

Nos expériences ont été effectuées en faisant agir comparativement l'amalgame de sodium pur et le même amalgame additionné de doses croissantes de plomb sur le galactose. Dans cette action, l'hydrogène libéré se fixe sur la fonction aldéhydique du galactose et celui-ci est transformé en dulcite (8). On peut suivre la marche de la transformation, d'une part, en dosant le galactose restant par son pouvoir réducteur ou son pouvoir rotatoire, d'autre part, en séparant la dulcite. Nous avons employé à la fois ces divers moyens de contrôle.

Le galactose a été préparé par hydrolyse du sucre de lait et purifié par des cristallisations dans l'alcool jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Trouvé : $[\alpha_D] = \frac{16^\circ,0 \times 25 \text{ cm}^3}{2,18 \text{ g.} \times 20 \text{cm.}} = +80^\circ,6$ à la température de $+19^\circ$.

Pour les amalgames, on a pris du mercure distillé dans le vide, du sodium séparé au moment du besoin, en morceaux à surface brillante, de gros lingots de sodium commercial, enfin de la limaille de plomb obtenue avec une râpe fine à partir de cylindres de métal pur du commerce. La proportion de sodium a été de 2,5 0/0 dans tous les amalgames. Celle du plomb a varié suivant les expériences.

L'amalgame de sodium a été préparé dans un creuset en terre réfractaire, en prenant les précautions connues aujourd'hui dans tous les laboratoires. Pour obtenir l'amalgame au plomb, on mettait la limaille dans une capsule de porcelaine et l'on versait dessus une petite quantité de mercure. Par un léger chauffage et en remuant avec une baguette de verre, l'amalgamation se faisait très facilement. Quand elle était complète, on versait le produit dans le creuset contenant le reste du mercure nécessaire à l'opération. On chauffait et ajoutait le sodium à raison de 25 g. par kilogramme.

Dès qu'ils étaient formés, les amalgames étaient coulés dans des cuvettes en porcelaine à photographie, où ils cristallisaient par refroidissement. On les enfermait aussitôt après dans des flacons bouchés à l'émeri.

L'amalgame de sodium à 2,5 0/0 est facile à réduire en poudre grossière, très commode pour l'emploi. Il en est de même de ceux qui contiennent en outre 1 ou 2 millièmes de plomb. Mais l'amalgame de sodium à 5 millièmes de plomb est déjà très dur, difficile à pulvériser, de décomposition lente par la solution à hydrogéner ;

(7) R. Willstätter, F. Seitz et E. Bumm ont cherché les effets produits par divers métaux, à la concentration d'un millième, sur la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium ; ils ont trouvé que la vitesse de cette décomposition était généralement augmentée, mais dans une proportion très variable, suivant les métaux : le cuivre et l'argent agissaient faiblement, le plomb et l'étain étaient plus actifs (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 871).

(8) Cette transformation a été réalisée la première fois par G. Bouchardat (*Ann. chim. Phys.* [4e], 1872, t. **27**, p. 69).

tout en donnant à peu près les mêmes rendements que les amalgames moins riches, il ne se prête donc pas aussi bien aux expériences d'hydrogénation.

Chaque expérience a porté sur 10 g. de galactose, dissous au bain-marie dans 50 cm³ d'eau. La solution était faite dans un flacon à large goulot d'une contenance de 1500 cm³. Après refroidissement, on ajoutait une portion d'amalgame pulvérisé de 50 g. et, en même temps, un volume d'acide sulfurique au 1/5, juste suffisant pour saturer la soude qui allait se former. On agitait très vivement. Lorsque la réaction, accompagnée d'un certain dégagement d'hydrogène, était terminée, on refroidissait un peu dans la glace, on ajoutait une nouvelle portion de 50 g. d'amalgame, de l'acide sulfurique, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait employé un kilogramme d'amalgame. La transformation du galactose en dulcite, assez rapide au commencement de l'opération, se ralentit au fur et à mesure et, vers la fin, ne progresse pratiquement plus.

On ajoute assez d'eau pour dissoudre le sulfate de sodium et séparer le mercure par décantation. On lave un peu. On sature presque exactement la solution acide, au papier de tournesol, et l'on y ajoute deux volumes d'alcool à 90°; après une demi-heure à 1 heure de repos on sépare le sulfate de sodium précipité qu'on lave avec de l'alcool à 60° et l'on amène, après concentration dans le vide, par distillation au bain-marie, le liquide sucré au volume exact de 200 cm³. Sur 1 ou sur 2 cm³ on procède au dosage du galactose restant d'après le pouvoir réducteur (méthode G. Bertrand). Dans une des expériences rapportées plus loin, nous avons aussi déterminé le galactose par le polarimètre. Il est alors facile de calculer la quantité de dulcite qui a pu prendre naissance.

Le reste de la solution (198 ou 199 cm³) est additionné de 400 cm d'alcool à 90° bouillant, ce qui permet de séparer, après refroidissement, une nouvelle quantité de sulfate de sodium. Le liquide est concentré dans le vide, d'abord au bain-marie par distillation dans un ballon, jusqu'à sirop clair (50 cm³ environ), puis à froid dans une capsule. On obtient une pâte cristalline que l'on essore à la trompe sur un petit entonnoir. La masse cristalline est broyée dans un mortier avec quelques cm³ d'alcool à 50 0/0, on essore à nouveau, on recommence deux fois ce lavage et on termine en se servant de quelques cm³ de solution aqueuse saturée de dulcite. Finalement, on sèche et on pèse les cristaux. On a directement de cette manière le rendement en dulcite, mais à cause de la solubilité de cette substance dans l'eau-mère (environ 3 parties et demie dans 100 d'eau à + 20°) ce rendement est au-dessous de celui qui est calculé d'après la diminution du pouvoir réducteur. Dans nos expériences, nous avons opéré aussi comparativement que possible en amenant les concentrations au même degré et en lavant avec les mêmes volumes de liquide.

Voici, en négligeant les essais préliminaires, ce que nous avons obtenu :

A. — Avec l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100

	Exp. I	Exp. II	Exp. III
Durée de l'opération	5 h.	5 h. 40	5 h. 15

Dosage volumétrique :			
Galactose restant	3 g. 05	2 g. 37	3 g. 22
Galactose transformé	69,5 0/0	70,8 0/0	67,8 0/0
Dosage polarimétrique :			
Galactose restant	—	3 g. 08	—
Galactose transformé	—	68,4 0/0	—
Dosage pondéral :			
Dulcite pesée	64,2 0/0	64,6 0/0	62,1 0/0

B. — Avec l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100 additionné de

	1 0/00 de plomb		2 0/00 de plomb	
	Exp. IV	Exp. V	Exp. VI	Exp. VII
Durée de l'opération	3 h.	3 h. 30	4 h. 30	4 h. 30
Dosage volumétrique :				
Galactose restant	presque indos.	1 g. 09	presq. indos.	presq. indos.
Galactose transformé	> 90 0/0	89,1 0/0	> 90 0/0	> 90 0/0
Dosage pondéral :				
Dulcite pesée	77,3 0/0	75,8 0/0	89,9 0/0	90,8 0/0

Malgré la multiplicité des opérations, l'entraînement de petites quantités de galactose et de dulcite par le sulfate de sodium, la limite de précision des dosages, on voit qu'il y a une différence très nette entre l'action de l'amalgame de sodium pur et celle du même amalgame additionné de plomb. La différence apparaît encore plus grande si l'on observe que la dulcite recueillie et pesée est beaucoup plus pure quand elle est produite avec le second amalgame qu'avec le premier; elle possède presque d'emblée le point de fusion maximum tandis que l'autre doit être recristallisée une ou deux fois pour arriver au même point.

Ainsi, contrairement à l'opinion classique, l'addition d'un métal étranger à l'amalgame de sodium ne nuit pas forcément à l'action hydrogénante de celui-ci; elle peut même la catalyser positivement, la rendre à la fois plus rapide et plus complète, ce qui présente un grand intérêt au point de vue de la pratique du laboratoire. E. Fischer, en traitant le galactose par l'amalgame de sodium, a obtenu un rendement de 50 0/0 en dulcite (9). Nous sommes parvenus, comme on le voit plus haut, à porter ce rendement à 70 0/0 environ avec le même amalgame et à plus de 90 0/0 en nous servant d'amalgame additionné de plomb.

Il est encore difficile de donner une théorie convenable des résultats que nous venons de rapporter. Celle qui se présente tout d'abord à l'esprit est la production temporaire d'un hydrure de plomb, mais sans doute est-il préférable, avant d'en faire état, d'attendre de nouvelles expériences.

(9) E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 1247.

N° 109. — Condensations des composés furaniques. — II. Produits colorés de la série furylidénique et nouvelle méthode de détermination de petites quantités d'acétone, basée sur l'obtention de ces produits; par W. W. TSCHELINZEFF et E. K. NIKITIN.

(22.12.1932.)

On décrit dans cet article une méthode de dosage de l'acétone pour des concentrations très faibles, atteignant 0,0001 0/0.

On dose l'acétone par cette méthode en présence d'autres composés cétoniques tels que la méthyl-éthyl cétone ou l'acide acétylacétique, ce que ne permettent pas les autres procédés.

La méthode décrite est commode dans divers cas en technique, en médecine et dans les recherches scientifiques.

Le dosage de l'acétone est nécessaire dans bien des cas : en chimie industrielle, physiologique, médicale, etc. Aussi a-t-on étudié des méthodes exactes et commodes pour le dosage quantitatif de l'acétone.

Nous nous sommes occupés de ce problème en utilisant nos travaux sur la condensation des composés furaniques avec les cétones et en particulier avec l'acétone. En se basant sur nos observations concernant les substances colorées qui se forment dans certaines conditions avec le furfurol, nous avons trouvé une réaction spécifique et sensible permettant de doser l'acétone en quantités extrêmement petites.

Anciennement, on connaissait deux méthodes de dosage pour l'acétone :

1° La méthode basée sur l'obtention d'iodoforme à partir de l'acétone ;

2° La méthode au nitro-prussiate de sodium.

A la première méthode appartient le travail de Lieben (1) qui d'ailleurs n'appliqua l'action de l'iode sur l'acétone que comme une réaction qualitative, tandis que l'utilisation dans un but quantitatif ne lui a été prêtée que par Krämer (2) qui a utilisé la formation d'iodoforme pour l'analyse gravimétrique de l'acétone.

La méthode la plus récemment recommandée pour le dosage de l'acétone est la méthode volumétrique de Messinger (3). Cette méthode donne dans les solutions pures de bons résultats, mais son défaut est de reposer sur une réaction non spécifique de l'acétone, puisqu'elle a lieu avec plusieurs autres cétones ainsi qu'avec les alcools et les aldéhydes.

En chimie physiologique on utilise cette méthode modifiée par Norkheimer et Lorber-Fischer (4).

La méthode au nitro-prussiate de sodium a été décrite par Hess (5

(1) Lieben, *Lieb. Ann. Chem.*, 1870, t. 7, p. 218.
(2) Kramer, *Ber.*, t. 13, p. 1001.
(3) Messinger, *Ber.*, 1888, t. 21, p. 3366.
(4) Norkheimer et Lorber-Fischer, La liter. medec.
(5) Hess, *Z. Bl.*, 1921, t. II, p. 187.

puis par C. Stich (6). On l'exécute colorimétriquement avec une sensibilité assez grande (0,01 0/0), mais la coloration de rose rouge à bleu rouge apparaît non seulement avec l'acétone, mais aussi avec l'acide acétylacétique et d'antres substances, ce qui diminue sa valeur (7).

Parmi les méthodes nouvelles, on peut citer les suivantes : 1° la méthode de A. Meyer et S. Mathey (8) consistant dans la précipitation de l'acétone par une solution d'oxyde mercurique dans l'acide sulfurique d'après Denigès, 2° la méthode de H. Leffmann (9) basée sur la condensation avec l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde vanillique en produisant une coloration jaune verdâtre, 3° la méthode de B. Effinger (10) consistant dans l'obtention d'un produit de condensation avec le benzaldéhyde ; ce produit est la dibenzylidène acétone, fondant à 111-112°, 4° la méthode de H. Kaiser et E. Wetzel (11) basée sur l'obtention de la *p*-nitro-phényl-hydrazone de l'acétone qui apparaît sous forme de petits cristaux visibles sous le microscope.

D'après la méthode de A. Meyer et S. Mathey (1919), l'acétone se dose dans les mélanges de la manière suivante : on prépare une solution de 50 g. de HgO dans 200 cm³ d'acide sulfurique pur concentré, après quoi on étend à un litre la solution avec de l'eau distillée. Pour les essais on prend 25 cm³ de sol. acétonique, on y ajoute 25 cm³ de la solution mercurique et on chauffe 10 minutes au B.-M. Le précipité obtenu a, d'après van Slyke, la composition : $3SO^4Hg.5HgO.2CH^3.CO.CH^3$. On filtre ce précipité et on dose dans le filtrat l'excès de mercure d'après Folgardt.

Mais cette méthode est entachée d'une incertitude concernant la composition du précipité, ce qui entraîne des inexactitudes dans les déterminations.

Dans la méthode de H. Leffmann (1929), on dose l'acétone par l'apparition de la teinte jaune verdâtre avec l'aldéhyde salicylique ou avec la vanilline. Toutefois cette méthode n'est recommandée que comme une épreuve qualitative : au point de vue quantitatif, elle n'est pas encore étudiée.

Dans la méthode de B. Effinger (publiée en 1930) l'acétone est dosée en utilisant la réaction avec le benzaldéhyde : il se forme la dibenzylidène-acétone, produit cristallisé fondant à 111-112°. B. Effinger lui-même décrit cette réaction comme une réaction qualitative, permettant de déceler une quantité d'acétone inférieure à 1 0/0. Toutefois l'auteur remarque que cette réaction n'est valable qu'en l'absence des aldéhydes aliphathiques ; nous pouvons aussi ajouter, maintenant, en l'absence d'autres cétones et de furfurol, lequel déplace le benzaldéhyde de ses composés avec l'acétone.

(6) Stich, *Z. Bl.*, 1930, t. I, p. 562, *Pharm. Zenthall*, p. 681 (Leipzig).
(7) Fischer, 1931, *Chem. Z. Bl.*, t. 2, p. 1035, *Münch. Med. Wehschr.*, 1931, t. 78, p. 1007.
(8) André Meyer et S. Mathey, *C. R.*, 1930, t. 191, p. 490.
(9) Leffmann, *Amer. Journ. Pharm.*, t. 101, p. 337.
(10) B. Effinger, 1930, *Chem. Z. Bl.*, t. 2, p. 3319. *Chemist. Anal.*, 1930 N° 5-6.
(11) H. Kaiser et E. Wetzel, 1930, *Chem. Z. B.*, t. 1, p. 3220 ; 1931, t. 1 p. 821.

D'après la méthode de H. Kaiser et E. Wetzel (1930), l'acétone se précipite sous forme de *p*-nitro-phényl-hydrazone qui se reconnaît sous le microscope à sa forme cristalline caractéristique. Cette méthode permet bien, comme en témoigne Borgmann, de doser aussi l'acétone en présence de l'acide acétyl-acétique. En travaillant dans un microverre et en introduisant une goutte de *p*-nitro-phénylhydrazine dans 2 cm³ d'une solution acétonique faible, comme cela a lieu en médecine dans l'acétonurie, on peut déceler par cette méthode jusqu'à 0,1 mg. d'acétone.

Mais il est certain que ce réactif donne aussi une hydrazone avec d'autre cétones ainsi qu'avec les aldéhydes.

Pour le dosage de l'acétone, même en quantités très petites, nous recommandons la préparation de la difurfurylidène-acétone à partir de l'acétone et du furfurol, car ce produit donne daus les solutions sulfuriques une coloration violet rouge très caractéristique.

La difurfurylidène-acétone est un composé défini, fondant à 61°, répondant à la formule :

$$C_4H_3O-CH=CH.CO.CH=CH-C_4H_3O$$

Pour que la réaction soit quantitative, on doit employer 2 1/2 à 3 fois plus de furfurol que d'acétone.

La coloration obtenue est spécifique de l'acétone, car les autres cétones ne la donnent pas, même celles qui possèdent le groupe CH^3CO.

Partie expérimentale.

Élaboration de la méthode.

Pour le dosage de quantités quelconques d'acétone, on prend une solution de furfurol à 0,2 0/0 ; en travaillant avec des concentrations plus fortes on obtiendrait un trouble, qui empêcherait la colorimétrie ; mais à la concentration indiquée la solution est toujours limpide.

La solution acétonique est dosée au début approximativement, ensuite elle est diluée avec de l'eau afin d'obtenir une solution ayant une concentration de 0.05 0/0 à 0,005 0/0.

Une pareille concentration d'acétone est nécessaire parce que pour une réaction complète il est nécessaire que l'excès de furfurol ne soit pas inférieur à 2 1/2 molécules pour une molécule d'acétone ; donc pour la colorimétrie il est plus commode de prendre des solutions de furfurol et d'acétone en volumes égaux.

Pour effectuer la réaction, on prend 1 cm³ de la solution de furfurol et autant de la solution d'acétone ; on les place dans une fiole jaugée de 50 cm³ ; puis on ajoute au mélange 1 cm³ d'une solution de soude à 5 0/0 et pour que la réaction de condensation puisse s'effectuer on laisse reposer pendant 45 minutes : plusieurs expériences ont établi, qu'à 50° la réaction atteint son maximum au bout de ce temps. Un chauffage ultérieur n'augmente aucunement l'intensité de la coloration obtenue après l'addition de l'acide sulfurique.

Aux températures inférieures à 50° la réaction s'effectue beaucoup plus lentement, ce qui prolonge inutilement la durée du dosage.

Aux températures de 8°, 22 et 50° la réaction s'effectue avec les vitesses suivantes, si on les exprime en 0/0 par rapport au maximum.

à 8°		à 22°		à 50°	
30 min....	4 0/0	30 min....	24 0/0	30 min....	86 0/0
60 —	18,5 0/0	60 —	54,1 0/0	45 —	100 0/0
90 —	40,2 0/0	90 —	70,5 0/0	60 —	—
120 —	60,5 0/0	120 —	100 0/0	120 —	—

Lors de la diminution de la quantité d'acétone, par rapport à la quantité de furfurol standard constante, l'intensité de la coloration diminue proportionnellement.

Les expériences, avec les diverses concentrations d'acétone en volumes égaux, ont fourni les résultats suivants :

Concent. d'acétone	Trouvé	Rapports
0,024 0/0	100 0/0	8
0,012 0/0	50 0/0	4
0,006 0/0	25,6 0/0	2
0,003 0/0	12,8 0/0	1

L'accroissement du pourcentage d'alcali au-dessus de 5 0/0 ne favorise pas visiblement la vitesse de la réaction.

Quand la condensation en présence d'alcali est finie, on ajoute au produit de l'acide sulfurique à 60 0/0, puis on mélange le tout. Les teintes jaunes des produits de condensation dans l'alcali se décolorent grâce à l'acide, après quoi une coloration violet rouge caractéristique de la difurfurylidène-acétone apparaît.

Quand les concentrations d'acide sont inférieures à 40 0/0, la coloration n'atteint pas son maximum ; donc à la dilution ultérieure la coloration disparaît tout à fait, pour réapparaître par addition d'acide. Si la concentration de l'acide est supérieure de 60 0/0, par ex. 70 0/0, la teinte disparaît, ce qui rend impossible la colorimétrie.

Avec l'acide sulfurique à 60 0/0 la coloration maxima se conserve sans altération 2 à 3 jours, après quoi elle pâlit peu à peu pour disparaître finalement en 10 à 15 jours.

Pour les solutions qui sont elle-mêmes colorées en jaune, la teinte obtenue est intermédiaire.

Alors pour le dosage d'acétone, on ajoute à 1 cm³ de la solution standard d'acétone, 1 cm³ de furfurol, et 1 cm³ de la solution à examiner, et, d'autre part, à 1 cm³ de la solution à doser, on ajoute du furfurol et 1 cm³ d'eau afin de rendre les volumes égaux.

Pour la réaction de condensation elle-même, on ajoute 1 cm³ de la solution de soude à 5 0/0, comme dans le cas précédent. Toutes les opérations ultérieures s'exécutent comme dans le cas normal.

En représentant par c la concentration d'acétone en grammes, par litre dans la solution standard, par h_1 la hauteur de la colonne de la solution examinée et par h_2 la hauteur de la colonne du liquide dans le cylindre standard, on a :

$$x.h_1 = (x + c)h_2,$$

d'où l'on déduit :

$$x = \frac{c.h_2}{h_1 - h_2}.$$

Quant à la précision les résultats du dosage dans ces cas ne le cèdent en rien aux déterminations normales.

Les dosages avec la précision susdite donnent des résultats très constants par la teneur en acétone dans la solution signalée, qu'on prend comme 100.

La limite de la sensibilité de la méthode atteint 0.0001 0/0, ce que ne donne aucune des méthodes susdites.

Application de la méthode dans les cas particuliers aux solutions et aux mélanges.

Les essais d'application de la méthode décrite au dosage d'acétone dans divers mélanges et solutions, et dans plusieurs produits techniques, ont mis en évidence des données intéressantes, qui ont exigé cependant dans certains cas quelques opérations complémentaires afin d'éliminer des substances qui entravent la réaction de condensation du furfurol avec l'acétone.

Ces expériences ont montré les conditions et les limites d'application de la réaction comme de la méthode quantitative de dosage d'acétone dans différents cas.

1. *Dosage d'acétone dans les solutions aqueuses.*

On a pris pour ces expériences des solutions concentrées et des solutions extrêmement diluées.

Les expériences ont été exécutées parallèlement d'après notre méthode et d'après la méthode de Messinger (12).

On a pris pour les essais 6 solutions différentes et on a obtenu des résultats parfaitement précis.

Résultats des déterminations
par la méthode à l'iode et par la méthode au furfurol
(acétone pure, obtenue à l'aide de bisulfite et trois fois distillée

	Poids d'acétone dans 1 l.	Méthode à l'iode (d'après Messinger)	Méthode au furfurol d'après nos données
1	1,0200 g.	99,05 0/0	98,90 0/0
2	0,5100 —	98,70	98,63
3	0,2550 —	99,00	98,72
4	0,1280 —	98,95	98,80
5	0,0640 —	99,02	98,75
6	0,0370 —	99,06	98,78
	En moyenne....	98,96 0/0	98,76 0/0

2. *Dosage d'acétone dans les mélanges avec les alcools et les acides.*

Le dosage de l'acétone dans les mélanges avec les alcools et les acides, faits avec l'alcool éthylique et l'acide acétique, a fourni des résultats montrant que les acides et les alcools n'empêchent pas la réaction, tandis que, dans la méthode de Messinger, les alcools

(12) MESSINGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1888, p. 3366.

apparaissent sans doute comme des substances (13) qui peuvent influencer les résultats.

3. *Dosage d'acétone dans les mélanges avec d'autres cétones.*

Les expériences relatives à l'action du furfurol sur diverses cétones, même celles possédant le groupe CH^3 en α par rapport au CO, ont montré que la coloration violet rouge n'apparaît pas. Cette réaction peut donc être considérée comme une réaction spécifique de l'acétone, ce qu'on ne peut dire d'aucune des méthodes susdites de détermination de l'acétone.

Les expériences avec la méthyléthylcétone et l'acétophénone ont fourni les résultats suivants. 1° Avec une méthyl-éthyl-cétone bien distillée et purifiée, (Eb. : 78,5°) on n'obtient qu'une teinte jaune vert, 2° avec l'acétophénone on n'obtient même aucune coloration. Avec d'autres cétones, y compris le camphre et l'anthraquinone, on obtient des teintes vert jaunâtre, ou dans quelques cas des solutions incolores.

Cette circonstance nous a donné la possibilité de déterminer de plus près la composition de la méthyl-éthyl-cétone technique et de voir comment l'acétone se répartit dans les différentes fractions. A notre connaissance c'est le premier cas de dosage de ces deux cétones dans leur mélange.

La méthyl-éthyl-cétone technique donne avec le furfurol une réaction positive, mais après des fractionnements soignés elle donne déjà un produit qui ne fournit plus de coloration violet rouge avec le furfurol :

Fractions	0/0	Teneur en acétone
I 71° — 78°	42,1	18,5 0/0
II 78° — 80°	33,4	2,2
III Au-dessus de 80°	2,5	Traces

Après environ 4 fractionnements ultérieurs on a obtenu une fraction bouillant à 78°,5, et ne contenant que 0,2 0/0 d'acétone. Cela montre justement que la méthyl-éthyl-cétone elle-même, à l'état rigoureusement pur, ne donne pas de coloration avec le furfurol.

En cherchant ensuite à doser la quantité totale d'acétone dans la méthyl-éthyl-cétone brute nous avons trouvé 8,9 0/0 d'acétone.

Pour déterminer la teneur en méthyl-éthyl-cétone dans le mélange avec l'acétone, on peut combiner notre méthode avec celle de Messinger. On mesure d'une part la quantité globale des 2 cétones d'après la méthode de Messinger, et d'autre part l'acétone seule par la méthode au furfurol.

On en peut déduire, par différence, la quantité de méthyl-éthyl-cétone.

4. *Dosage de l'acétone dans l'ester acétylacétique et dans l'acide acétique.*

L'ester acétyl-acétique pur se condensant avec le furfurol ne donne pas de teinte violet rouge, ce qui permet d'effectuer les,

(13) Reg. le trav. de N. Kissljanskaja, *J. prakt. Chem.*, 1931, N° 2-3 p. 407; cependant dans le trav. de P. Chorigin cette circonstance par les raisons inconnues n'est pas prise en considération (*Journ. Chimie Générale* (en russe), 1931, N° 3-4, p. 506).

déterminations d'acétone sans être embarrassé par la présence d'ester acétylacétique.

Parmi les méthodes les plus répandues, mentionnons celle de Messinger avec l'iode, ainsi que celle de Hesse-Stich au nitroprussiate de sodium; mais elles ne donnent pas la possibilité de doser l'acétone en présence de l'ester acétyl-acétique, car par leur application on n'obtient que des résultats indiquant la teneur totale en corps acétoniques.

En se servant de la spécificité de la réaction décrite par nous, nous avons essayé de déterminer la teneur en acétone dans l'ester acétyl-acétique ordinaire. Nous avons obtenu les résultats suivants : la teneur en acétone dans l'ester acétyl-acétique commercial est 0,0003 0/0.

D'après la spécificité de la réaction nous sommes fondés à présumer qu'après l'isolement du sucre avec lequel l'acétone entre en condensation cette réaction sera appliquée à la recherche d'acétone dans la pratique médicale (acétonurie). Parmi les méthodes actuelles dans ce domaine il n'y a que la nouvelle microméthode de Kaiser (1930), qui crée la possibilité de doser l'acétone à côté de l'ester acétyl-acétique mais cette méthode nécessite l'emploi de micro-instruments spéciaux.

Un pareil dosage d'acétone dans l'acide acétique glacial montre qu'il contient aussi une certaine quantité d'acétone soit 0,0005 0/0.

5. *Dosage qualitatif d'acétone en présence des aldéhydes.*

Le dosage de l'acétone en présence des divers aldéhydes apparait comme un des plus difficiles à réaliser. Au point de vue quantitatif, ce problème n'est encore résolu par aucune des méthodes recommandées.

La cause en est qu'avec l'iode, le nitroprussiate de sodium, la *p*-nitro-phénylhydrazine, les aldéhydes donnent des produits analogues à ceux qu'on obtient avec les cétones; or, en essayant d'éliminer les aldéhydes, par ex. par oxydation, l'acétone est inévitablement consommée aussi. Il est vrai, toutefois, que l'oxydation de l'acétone se fait plus lentement que par ex. celle de l'acétaldéhyde: mais dans une expérience, il est pratiquement fort embarrassant de remarquer le moment où se termine l'oxydation d'aldéhyde et où commence l'oxydation d'acétone. En conséquence le dosage d'acétone en présence des aldéhydes n'aboutissait d'abord qu'à un essai qualitatif.

Dans le dosage d'acétone, suivant notre méthode, les aldéhydes aliphatiques déplacent le furfurol de son produit de condensation avec l'acétone, et la coloration ne se produit pas. Dans tous les mélanges semblables, le furfurol ne réagit avec l'acétone qu'après les aldéhydes gras et seulement quand il reste de l'acétone en excès.

Dans les cas où prédominent les aldéhydes gras dans le mélange, la réaction entre le furfurol et l'acétone ne se produit pas non plus.

Dans de pareils cas pour déceler l'acétone il est nécessaire d'user de quelques précautions.

Dans le cas du formaldéhyde nous avons essayé d'utiliser sa

copulation avec l'ammoniac; alors la réaction de l'acétoue avec le furfurol est manifeste, mais premièrement elle ne peut avoir ici aucune importance quantitative, et ensuite la coloration résultant dans ce cas disparaît bientôt de nouveau, car le formaldéhyde, mis en liberté en solution acide, déplace le furfurol de la difurfurilydène-acétone.

Dans le cas de l'acétaldéhyde nous avons soumis le mélange d'acétone avec cet aldéhyde à l'oxydation par un hypobromite alcalin, en admettant que l'acétaldéhyde serait oxydé le premier. L'expérience a montré actuellement, qu'un pareil mélange, lequel jusqu'à l'oxydation n'a donné aucune coloration avec le furfurol, a fourni après oxydation une réaction positive avec l'acétone.

Le même phénomène a lieu avec les sucres : ils entrent les premiers en réaction avec l'acétone, et la réaction avec le furfurol ne réussit seulement que s'il reste un excès d'acétone.

Aussi, dans ces derniers cas, pour le dosage de l'acétone, faut-il éliminer préalablement les sucres. Ainsi ponr le dosage du furfurol dans le glucose, obtenu à partir de l'amidon, nous avons constaté distinctement qu'après l'introduction d'une assez grande quantité d'acétone, nous n'avons observé de longtemps aucune coloration, et seulement quand le sucre a été entièrement copulé avec l'acétone, la réaction entre l'acétone et le furfurol a eu lieu.

6. *Dosage quantitatif de l'acétone en présence des aldéhydes.*

Pour le dosage quantitatif de l'acétone, mélangée aux aldéhydes, par la réaction colorimétrique au moyen du furfurol nous profitons du fait que les aldéhydes sont plus facilement oxydables que l'acétone. Pour l'oxydation nous avons employé la liqueur de Fehling et MnO^4K en milieu acide.

L'acétone ne régénère pas la liqueur de Fehling, même par un chauffage prolongé; MnO^4K à 0,1 0/0 en présence de SO^4H^2 et pendant 2 à 3 heures n'oxyde presque pas l'acétone, tandis que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde par un léger chauffage régénèrent facilement la solution de Fehling et sans chauffage sont oxydés très facilement par MnO^4K à 0,1 0/0.

Dans les expériences avec la liqueur de Fehling, il a été mis en évidence que quand cette solution oxyde les aldéhydes une partie de l'acétone se condense avec ces aldéhydes, à cause de l'alcali introduit par la liqueur de Fehling; on ne peut donc pas doser l'acétone quantitativement dans la solution examinée. Aussi avons-nous élaboré une méthode de dosage de l'acétone, avec oxydation préalable des aldéhydes par une solution de permanganate.

L'expérience s'effectue de la manière suivante :

Dans une fiole jaugée de 50 cm³, on met 1 cm³ d'acétone à 1 0/0 et 1 cm³ de formaldéhyde à 0,5 0/0. On ajoute 10 cm³ de MnO^4K à 0,2 0/0. On acidule le mélange par 5 cm³ de SO^4H^2n. Puis on chauffe 15 min. à 50° pour oxyder totalement l'aldéhyde. Dans ces conditions l'acétone ne s'oxyde que dans la proportion de 0,4 à 0,6 0/0; un chauffage prolongé pendant 30 min. élève donc la quantité d'acétone oxydée à 3-4 0/0. Pour éliminer l'excès de MnO^4K, on

ajoute au mélange 1 cm³ de solution normale d'acide oxalique jusqu'à décoloration de la solution.

Comme dans les opérations ultérieures, où la solution doit être alcaline, les sels de manganèse donnent des hydrates, qui empêchent la réaction colorimétrique ultérieure de se produire, il est nécessaire d'éliminer ces sels après l'action de l'acide oxalique. Pour cette raison on ajoute 5 cm³ de potasse 1,5*n*. Pour la précipitation complète des hydrates de manganèse on refroidit le contenu de la fiole, puis on filtre la solution dans une fiole jaugée de 100 cm³. On lave le précipité sur le filtre 2 fois à l'eau, on joint ces eaux de lavage au premier filtrat et on étend à 100 cm³.

Comme on ne peut pas introduire de phtaléine du phénol dans la solution, il est nécessaire pour la neutralisation d'agir de la manière suivante : on prélève 10 cm³, on ajoute une goutte de phtaléine du phénol et on titre par ClH 0,1*n*. Le volume de l'acide, pris pour la neutralisation de l'essai, doit être multiplié par 9 et ensuite on verse le volume correspondant de l'acide au produit dans la fiole. On étend de nouveau la solution à 100 cm³. Le matras ne renferme maintenant que 90 0/0 de la quantité initiale de l'acétone. On prend justement cette solution pour le dosage quantitatif de l'acétone.

On prélève alors 1 cm³ de la solution obtenue, on ajoute 1 cm³ du furfurol à 0,1 0/0 et 1 cm³ de HOK 1,5*n* et pendant 30 minutes on place le matras dans un bain chaud (50°); en même temps on y place aussi le matras avec l'essai de contrôle qui contient 1 cm³ de la solution 0,01 0/0 d'acétone, 1 cm³ du furfurol à 0,1 0/0 et 1 cm³ de HOK 1,5*n*. Puis, après refroidissement, on ajoute dans ces deux matras 30 à 50 cm³ (dans chaque matras un égal volume) d'acide sulfurique à 60 0/0; la coloration rouge-violet se produit. La teinte est comparée dans un colorimètre. Il ne reste plus qu'à diviser la valeur obtenue par 0,9.

Dans les mélanges avec le formaldéhyde on a trouvé 100 0/0 d'acétone pour des teneurs de 99,3 à 99,7 0/0; dans les expériences avec l'acétaldéhyde 99,2-99,8 0/0.

De cette façon l'acétone en présence des aldéhydes aliphatiques peut être facilement dosé. En ce qui concerne les aldéhydes aromatiques nucléaires telles que C^6H^5.CHO il n'est aucunement nécessaire de les oxyder préalablement car ils n'empêchent pas la réaction colorimétrique entre l'acétone et le furfurol. Par contre les aldéhydes extranucléaires, tels que l'aldéhyde cinnamique, se comportent comme les aldéhydes aliphatiques et doivent être oxydés d'abord par le permanganate.

Finalement cette méthode peut être recommandée comme une méthode assez générale pour le dosage quantitatif de l'acétone en présence des aldéhydes divers.

7. *Dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique, l'acétum méthylique, alcool brut, alcool rectifié et la térébenthine brute.*

L'alcool méthylique brut donne avec le furfurol une coloration violet rouge, après traitement par l'acide sulfurique. Mais, comme dans cet alcool il y a sans doute aussi des aldéhydes, le

dosage quantitatif de la teneur en acétone n'est possible qu'après l'oxydation des aldéhydes.

Dans l'acétum méthylique il ne se fait pas directement de coloration avec le furfurol après l'action d'aicali et d'acide, il semble que cet acétum renferme beaucoup d'aldéhydes car, si on l'oxyde d'abord par l'hypobromite de sodium, la coloration apparaît.

Dans l'alcool éthylique brut, il est difficile de déceler l'acétone directement par suite de la présence indubitable des aldéhydes; il n'y a de résultat positif qu'après oxydation par MnO^4K.

Au contraire, l'essai sur l'alcool rectifié, exempt d'acétaldéhyde, a donné, en y versant le furfurol, des résultats positifs prouvant la présence de l'acétone.

Dans la térébenthine brute, on peut déceler la teneur en acétone après agitation de la térébenthine avec de l'eau; on obtient des résultats positifs.

(Laboratoire de Chimie organique de Université de Saratow (U. R. S. S.))

N° 110. — Influence de la température sur les phénomènes d'inertie chimique. (Etude particulière de l'action du chlore sur les métaux); par MM. M. LEMARCHANDS et M. JACOB.

(18.2.1933.)

Phénomènes d'inertie chimique; La mise en contact à la température ordinaire, de corps capables de donner lieu à un dégagement considérable de chaleur par leur combinaison, comme le chlore d'un côté, le phosphore, l'arsenic, le soufre, l'aluminium d'autre part, détermine une vive réaction.

Ce fait est cependant loin d'être général. S'il a paru l'être c'est qu'on a négligé de tenir compte du phénomène qui la plupart du temps le détermine : l élévation de température d'un point de contact du mélange — ou des deux phases.

On a été étonné de constater expérimentalement qu'à la température ordinaire, le magnésium, le potassium, le sodium, le calcium et la plupart des métaux peuvent si bien résister à l'action du chlore sec, que ce gaz est presque un milieu adéquat pour leur conservation. En réfléchissant d'ailleurs, on trouve à chaque pas des faits semblables : le carbone, le soufre, l'aluminium, le magnésium etc., se conservent dans l'oxygène de l'air sans aucune altération apparente.

C'est là le phénomène d'inertie chimique.

Est-il possible d'expliquer à la fois l'inertie chimique et son antipode la réaction vive dans des conditions qui thermodynamiquement parlant paraissent les mêmes. C'est ce qu'ont tenté Mme et M. Lemarchands (1).

Ils ont remarqué que, dans tous les cas, le contact nécessaire au départ de la réaction se réalisait à la surface de séparation de deux phases, l'une solide, l'autre gazeuse. Cette surface est le siège d'un phénomène très complexe : l'adsorption. Nous en rappelons seulement les modalités essentielles.

(1) M. et Mme M. LEMARCHANDS, C. R. 1931, t. 193, p. 49.

L'adsorption correspond à une accumulation prodigieuse des molécules gazeuses à la surface du solide, telle selon Williams que le gaz serait non seulement liquéfié, mais comprimé sous plusieurs milliers de kilogrammes, au niveau de la première couche. L'adsorption diminue quand la température croît et cesse au-dessus d'une certaine valeur qui peut atteindre 800 degrés centigrades. Le contact entre le gaz et le solide est alors supprimé.

Considérons un corps solide mis au contact d'un gaz. Notons tout d'abord que le solide aura forcément adsorbé des molécules d'air qui protègeront, dans un état d'extrême condensation, sa surface libre.

Pour que le gaz puisse agir, puisse rencontrer le solide, il faudra donc qu'il le déplace, ce qui peut fort bien ne pas se produire toujours.

Pour éliminer cette difficulté, nous supposerons que le vide a été fait de telle manière que cet air adsorbé soit éliminé. Le gaz arrive donc au contact d'un solide qu'aucun « film » ne protège. Ces deux corps ayant, par hypothèse de l'affinité l'un pour l'autre, et par adsorption, le gaz se trouvant liquéfié et comprimé à la surface du solide, ce qui assure un contact idéal il est hors de doute qu'une réaction très vive, pratiquement instantanée se réalise.

Mais alors plusieurs cas peuvent se présenter.

1er cas. La température atteinte par les corps (élévation corrélative au dégagement de chaleur dû à l'adsorption et au départ de la réaction) est suffisante pour porter les produits formés à l'état de vapeur. Rien ne s'oppose au contact direct du gaz et du solide. Les quantités de chaleurs perdues, par rayonnement, par convection, par la volatilisation du film font que la température de la surface du solide est constamment ramenée à un niveau tel que l'adsorption continue : il n'y a pas d'inertie.

2e cas. La température atteinte par les corps n'est pas suffisante pour porter les produits de la réaction à l'état de vapeur. Le produit de la réaction va donc former une couche protectrice du solide, lorsque, grâce à la dissipation de la chaleur dégagée, le gaz pourra de nouveau rencontrer la surface. Et ici nous assisterons à deux phénomènes distincts, selon les propriétés de la couche formée.

a) Si cette couche est imperméable, il y aura arrêt total de la réaction, c'est-à-dire inertie chimique parfaite.

b) Si cette couche laisse diffuser le gaz, la réaction sera très ralentie et périodique. Pour un observateur superficiel il y aura encore inertie.

Cette analyse conduit à la règle suivante :

L'inertie chimique présentée par deux corps actifs dont l'un est solide, l'autre gazeux est due à ce que la chaleur mise en jeu lors d'une attaque extrêmement superficielle du solide supprime l'adsorption, c'est-à-dire le contact entre les deux corps. L'impossibilité de la réaction s'ensuit. Cette impossibilité sera définitive si le « film » formé est imperméable au gaz, passagère et périodique s'il est perméable. Enfin la réaction ne présentera pas d'inertie chimique si le corps qui en résulte a un point d'ébullition suffisamment bas pour que la chaleur mise en jeu puisse le vaporiser.

L'un de nous a déjà fait l'étude critique des considérations théoriques précédentes ainsi que celle des possibilités de vérifications expérimentales soit directes, soit détournées d'une telle règle (2).

Nous nous proposons simplement ici de décrire l'une d'elles réalisée cette année dans le laboratoire de M. Lemarchands, en donnant à son exposé tous les développements qu'il comporte au point de vue expérimental (3).

II. *Température et inertie chimique.*

Nous avons indiqué ci-dessus qu'une élévation de température faisait dans un grand nombre cas, cesser l'inertie chimique. C'est ce fait que nous avons voulu expliquer.

L'élévation de température aura évidemment pour effet d'augmenter la tension de vapeur du métal et du chlorure formant « film ». Nous avons admis que cette double cause était suffisante pour expliquer la cessation de l'inertie de la réaction.

Cependant les effets produits par l'élévation de température, peuvent paraître de prime abord d'importance négligeable, la tension de vapeur de la plupart des métaux ou de leurs sels ne devenant importante qu'à des températures élevées.

Il est donc indispensable de développer plus longuement les raisons qui nous ont conduit à admettre ce qui précède. Elles sont de deux ordres : l'une théorique (*a*), l'autre expérimentale (*b*).

a) C'est dans la phase gazeuse que s'accomplit la réaction entre solide et gaz, si petite que soit la tension de vapeur du solide : l'application de la loi d'action de masse aux systèmes hétérogènes a permis de le démontrer.

Ainsi la réaction amenant l'équilibre entre CO^3Ca, CaO, CO^2 s'établit entre l'anhydride carbonique et les vapeurs émises à la température d'équilibre par CO^3Ca et CaO. Or aux températures où cet équilibre peut s'établir, les pressions de sublimation de ces deux substances (et par conséquent leur concentration dans la phase gazeuse) sont infiniment petites. C'est cependant grâce à leur existence que la réaction doit de pouvoir s'accomplir.

L'existence d'une tension de vapeur, même très petite est donc nécessaire pour expliquer une réaction entre gaz et solide.

b) L'un de nous (4) en collaboration avec M. H. Roman, utilisant ces mêmes considérations, substitua dans une ancienne expérience de Drechsel (synthèse de l'oxalate de sodium par l'action directe de CO^2 sur le métal), le potassium au sodium. L'expérience montra que la formation de l'oxalate de potassium est beaucoup plus active que celle du sel de sodium à la même température. Cela tient en partie au fait que le potassium a dans ces conditions une tension de vapeur supérieure à celle du sodium. La température à laquelle la réaction s'accomplit, montre d'autre part qu'une très faible masse métallique dans la phase gazeuse y détermine cependant une active réaction.

(2) 12e Congrès de Chimie industrielle. Chimie et industrie, juin 1933, p. 747.

(3) Voir aussi C. R. 1932, t. 195, p. 380.

(4) M. Lemarchands et H. L. Roman, C. R. 1931, t. 192, p. 1381.

En nous basant par conséquent d'une part :

1° sur ce que l'accroissement de la tension de vapeur du métal intensifie la réaction du chlore ;

2° sur ce que l'inertie chimique cesse quand la valeur de la tension de vapeur du chlorure devient suffisante, nous avons admis, en première approximation, que : la facilité avec laquelle la réaction se déclenchera lorsqu'on fera croître la température sera d'autant plus grande que les températures d'ébuilition, sous la pression normale, du métal et de son chlorure seront plus basses.

Et en mesurant cette facilité de combinaison par la température à laquelle la réaction se déclenche on voit que cette température sera d'autant plus élevée que les températures d'ébuilition du métal et de son chlorure seront plus hautes.

Si nous appelons θ la température où s'amorce la réaction, T_1 et T_2, celles d'ébuilition du métal et de son chlorure sous la pression atmosphérique, il sera naturel de supposer θ directement proportionnel au produit T_1T_2 et d'écrire : $\theta = K T_1 T_2$.

Pour déterminer la valeur de notre constante, nous nous sommes adressés à une valeur tirée d'une expérience très précise faite par Gautier et Charpy (5). Ces auteurs constatèrent qu'à — 20 degrés centigrades l'action du chlore sur le métal commençait. La température absolue d'ébullition de l'aluminium et celle de son chlorure, sous la pression atmosphérique étant respectivement de 2073° K et 455°,7 K la valeur de la constante est donc :

$$k = \frac{253}{2073 \times 455{,}7} = 0{,}00027.$$

Il est donc possible maintenant, pour tous les métaux dont on connaît à la fois la température d'ébuilition et celle du chlorure, sous la pression normale de calculer θ. Il ne reste plus dans ces cas qu'à comparer la valeur calculée à la valeur expérimentale.

III. *Détermination expérimentale de la température de réaction du chlore sur les métaux.*

Appareil utilisé : il se compose essentiellement :

D'un ballon A dans lequel le chlore sec était introduit sous la pression atmosphérique. Ce ballon était en communication d'une part avec un manomètre *m* à mercure (le métal était surmonté d'huile de vaseline), d'autre part avec un tube T de silice fondue transparente qui contenait le métal à expérimenter. Ce tube est chauffé dans un four électrique tubulaire dont la température est reperée soit au moyen d'un thermomètre à mercure, soit avec un couple platine-platine rhodié.

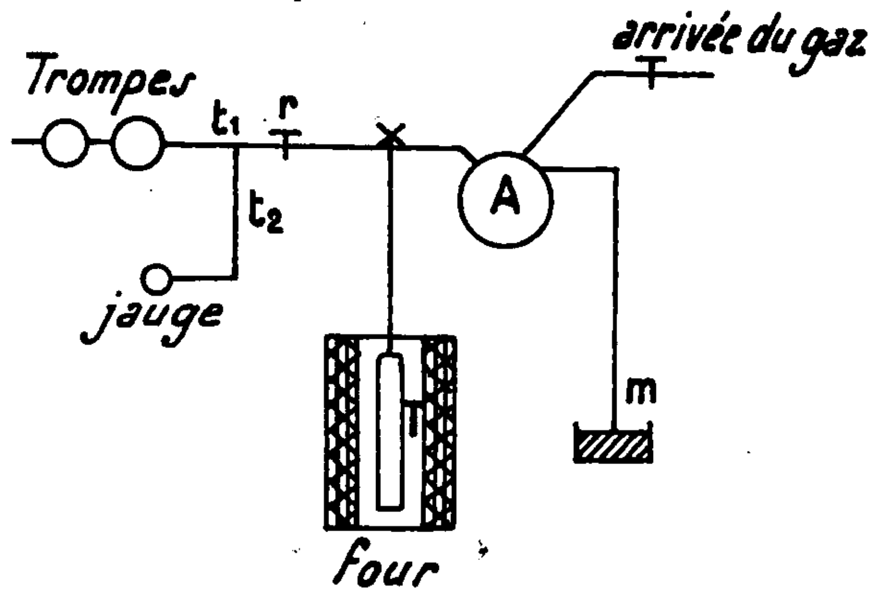
Sur le trajet du ballon A au tube T un tube t_1 soudé conduit à une trompe à mercure de H. Weiss, en série avec une trompe à eau qui la précède. Un autre tube t_2 soudé entre *r* et T conduit à une jauge de Liebold permettant le repérage d'une pression inférieure au 1/100 de mm. de Hg dans T.

Un robinet à 3 voies permet de relier à volonté T à A, T à la trompe, A à la trompe, etc.

Mesure de la température de réaction. Le principe en est le suivant :

(5) H. Gautier et G. Charpy, C. R. 1891, t. 113, p. 597.

Le métal à expérimenter est placé dans le tube de silice T. Le vide est réalisé à la trompe à mercure et on le pousse le plus loin possible. En même temps on chauffe le métal pour extraire tout l'air que sa surface a pu adsorber. On en vaporise toujours une certaine quantité contre les parois du tube. On laisse alors refroidir le tube T en coupant le contact avec la trompe: le métal se refroidit dans le vide. Au moyen du robinet à 3 voies, on établit le contact entre le ballon A et le tube T; le mercure monte brusquement dans le manomètre *m* précédé de l'huile de vaseline. La colonne

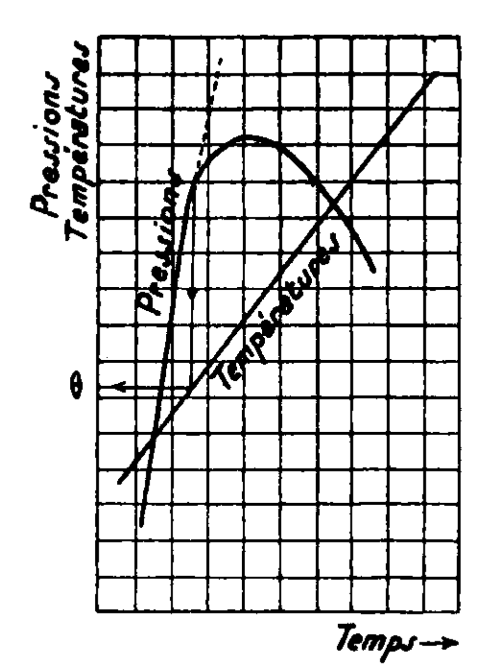


mercurielle s'établit à une hauteur repérée par une division millimétrée. Si aucune variation ne s'observe on élève lentement la température de T et à partir de cet instant, on repère simultanément la température et la pression. Les observations permettent de construire un graphique : on portera en abscisses les temps, en ordonnées les températures de T et les pressions.

Tant que la réaction ne se produit pas, la masse gazeuse chauffée se dilate normalement tandis que croît la température : le mercure du manomètre descend régulièrement sous la poussée du gaz et le graphique correspondant est sensiblement rectiligne. Dès que la réaction part, une certaine masse de chlore est fixée par le métal et une perturbation se produit dans la dilatation du gaz, donc dans la mesure de la pression, perturbation telle d'ailleurs qu'elle sera bientôt prépondérante : la pression diminuera si la température continue à croître. Le graphique suivant donne la forme des courbes observées et permet la lecture directe de la température cherchée.

Nos déterminations ont porté sur 4 métaux différents (calcium, magnésium, étain et fer) dont les températures de réaction avec le chlore avaient été choisies dans un intervalle assez grand de température (— 20, 25, 280, 340, 460 degrés centigrades), températures assez voisines cependant pour ne pas nécessiter chacune une technique particulière.

Outre les déterminations précédentes, nous avons, pour vérifier notre équation, tenu compte de résultats publiés par divers auteurs ayant étudié la température de réaction du chlore sur un certain nombre d'éléments solides.



Nous donnons ci-dessous un tableau résumant les résultats calculés et ceux de l'expérience.

TABLEAU.

Métal	Temp. d'ébullition du métal	Temp. d'ébullition du chlorure	Temp. de la réact. (calculée)	Déterminations expérimentales
Aluminium.	2073°K	455,7°K	— 20° C.	N'agit sur le chlore liquide qu'au-dessus de — 20° C.
Potassium.	1031	1689	— 195	Le chlore sec n'agit pas sur le métal fondu.
Sodium....	1155	1686	— 252	— — —
Calcium ...	1477	1873	+ 457	La réaction commence à 460° ± 5.
Magnésium.	1343	1685	+ 337	— — 340 ± 5.
Etain......	2533	387	+ 22	— — 25 ± 5.
Mercure ...	629,7	577	— 178	Agit sur le chlore entièrement sec.
Fer........	3498	588	+ 277	La réaction commence à 280 ± 5.
Arsenic....	877	395	180	Agit avec violence sur le chlore à — 90° C.
Antimoine.	1600	493	— 61	N'agit pas sur le chlore à — 90° C.
Bismuth...	1177	720	— 45	Faible réaction avec le chlore liquide.
Phosphore.	553	435	— 208	S'enflamme dans le chlore avec explosion à — 90° C.
Soufre.....	717	411	— 209	Réaction vive avec le chlore à — 90° C.
Zinc.......	1179	1003	+ 44	Le chlore sec n'agit pas sur le zinc.
Plomb.....	1991	1227	+ 382	Ne s'enflamme pas dans le chlore gazeux.

Conclusions. — Les indications ci-dessus montrent à quel point se vérifie l'hypothèse admise. Nous étions loin de nous attendre à la vérification d'une relation aussi simple. L'intervention de la tension de vapeur du corps formant film démontre sa présence à la surface du solide et vient confirmer l'interprétation des phénomènes d'inertie chimique que nous avions donnée précédemment. La relation établie nous paraît très intéressante par ses applications. Elle fournit une explication précise de certains principes sur lesquels reposent d'importantes industries comme celle du désétamage : attaque de l'étain à la température ordinaire sans attaque du fer si on ne dépasse pas une certaine température que nous pouvons aisément calculer. Les conditions d'opérations de cette industrie peuvent donc être établies, calculées très facilement.

Nous poursuivons des travaux analogues sur d'antres métalloïdes que le chlore.

(Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.)



Maurice Bourguel
1893-1932

NOTICE

SUR LES TRAVAUX

DE

Maurice BOURGUEL

par

M. R. LESPIEAU

Maurice Bourguel, né à Paris, le 29 juillet 1893, mort à Paris le 5 juin 1932.

En 1913, Bourguel remportait au Collège Rollin le prix d'honneur, de mathématiques spéciales, et passait avec succès les concours des écoles Normale Supérieure et Polytechnique.

Ses camarades n'avaient jamais douté de sa réussite, il n'en était pas de même de lui, mais son maître, M. Tresse, sut le réconforter par ses encouragements aux heures de doute.

Fils d'un professeur de Collège estimé, Bourguel se sentait porté vers l'enseignement, il opta pour l'Ecole Normale. A peine venait-il d'y faire sa première année d'études que survint la mobilisation; Bourguel partit le 1er août. Il revint en 1919 capitaine, décoré de la croix de guerre avec deux citations, une à l'ordre l'Armée, l'autre à l'ordre de la brigade, et proposé pour la Légion d'Honneur qui lui fut remise en 1920.

Mais de dures épreuves avaient ruiné sa santé. En 1915 il avait subi une première attaque de paludisme, aux Dardanelles; quelques mois plus tard, en Serbie, une deuxième survint d'une violence extrême. Il y eut des récidives, son organisme s'affaiblit, et ne fut plus à même de résister à une infection dangereuse qui causa sa mort en 1932.

Cependant bien qu'il fut gravement atteint physiquement, sa magnifique énergie lui permit d'effectuer en peu d'années un travail très considérable.

Je fis sa connaissance au moment où les élèves de l'Ecole démobilisés nous furent rendus. J'eus pour mission de préparer en trois mois et demi les physiciens au certificat de Chimie générale. Comment en si peu de temps ces jeunes hommes allaient-ils pouvoir acquérir les connaissances livresques nécessaires? C'était un problème pour moi, mais ce qui me paraissait grave surtout, c'est

qu'ils ne pourraient consacrer au laboratoire que quelques rares moments, et cela me laissait peu d'espoir d'y recruter des chimistes.

Bourguel me surprit de suite ; il arrivait à nos conférences ayant préparé le sujet qui allait être traité, aussi suivait-il sans difficulté son professeur forcé d'aller beaucoup trop vite ; mais en outre je le voyais tout le temps au laboratoire, me demandant de lui donner des analyses ou des préparations supplémentaires, les réussissant, s'intéressant à tout ce qui se passait autour de lui, qu'il s'agisse des manipulations de ses camarades, ou des recherches entreprises par ses anciens.

Le certificat passé, il fallut entreprendre la préparation au concours d'agrégation. Bourguel n'était que candidat, je n'hésitai pas cependant à lui demander de m'aider en servant, pour ainsi dire, de moniteur à ses camarades. Il prit cette tâche à cœur et y réussit parfaitement. Le concours passé je lui proposai de rester au laboratoire comme agrégé préparateur en vue d'une thèse de doctorat, et je fus heureux de son acceptation, car en 1913 il aurait certainement préféré faire un travail de physique ; la chimie l'avait conquis.

A l'époque on n'avait sur les carbures acétyléniques vrais que des données des plus suspectes. MM. Lebeau et Picon avaient bien préparé quelques-uns d'entre eux à un grand état de pureté, mais par là même ils avaient montré combien il fallait se méfier des travaux antérieurs.

Préoccupé de rendre ces carbures plus accessibles, je pensais à profiter de la fécondité des réactions magnésiennes ; en y introduisant un dibromure, dont je m'occupais depuis longtemps, l'épidibromhydrine $CH^2{=}CBr.CH^2Br$, on devait arriver aux corps $R.CH^2.CBr{=}CH^2$ qui seraient une matière première très abordable ainsi. Ayant constaté la valeur de cette méthode je résolus de m'adjoindre Bourguel pour l'exploiter. Le programme que je lui traçai était le suivant : améliorer les méthodes de préparation des carbures acétyléniques vrais, étudier l'hydrogénation partielle de ces derniers, et profiter des résultats acquis pour arriver à des composés éthyléniques de fonctions variées, en partant des acétyléniques adéquats.

Je venais de préparer purs le pentyne-1 et le phénylpropyne vrai, en utilisant la réaction magnésienne mentionnée ci-dessus, mais il m'avait fallu renoncer à l'emploi de la potasse alcoolique, qui provoque des isomérisations, et je n'étais arrivé au but que par certains détours. Bourguel sut alors trouver une méthode bien plus pratique que celles que j'avais mises en jeu : Il eut l'idée féconde de remplacer la potasse alcoolique par l'amidure de sodium pour enlever l'acide bromhydrique, ou chlorhydrique, aux composés $RCX{=}CH^2$. Son attention avait été attirée sur ce réactif par les beaux travaux de M. Haller, qui s'en servait pour soder les cétones, c'est-à-dire dans un tout autre domaine.

A la suite d'une série d'études très poussées, Bourguel montra que l'amidure : 1° est très propre à enlever une molécule d'hydracide aux corps renfermant le groupement $CBr{=}CH$; 2° qu'il est

très commode pour transformer les carbures acétyléniques vrais en dérivés sodés ; 3° qu'il transforme les carbures acétyléniques substitués en carbures vrais sodés, toutes ces réactions s'effectuant avec de très bons rendements.

Ces résultats si remarquables Bourguel les publiait prudemment, attendant qu'ils aient été vérifiés sur de nombreux exemples, et l'on conçoit la joie qu'il éprouvait en voyant s'accumuler les confirmations.

Un jour cette joie fut troublée ; M. Haller l'informa qu'il venait de recevoir une lettre de M. Meunier revendiquant la priorité de l'emploi de l'amidure de sodium pour arriver aux carbures acétyléniques. Meunier, en effet, ajoutait M. Haller, a publié que ce réactif donne de l'acétylène avec le bromure d'éthylène. Mais il y a 16 ans de cela, et comme il n'y est pas revenu, c'est qu'il n'y a pas attaché grande importance. Vous n'aurez qu'à le citer quand vous ferez un mémoire d'ensemble. Bourguel continua donc ses publications aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. MM. Meunier et Desparmets demandèrent alors l'ouverture d'un pli cacheté. qui prouva que, sur quelques exemples, ils avaient déjà observé la plupart des faits décrits par Bourguel. Celui-ci revint fort découragé de la séance de la Société chimique où le pli avait été ouvert. C'était bien à tort, ses prédécesseurs n'ayant pas rendu publiques leurs découvertes, le mérite de Bourguel restait entier ; pour ses débuts il avait fait un travail de premier ordre, ne le cédant en rien à celui qu'avaient fait des chimistes connus, et plus anciens que lui dans la recherche. J'ajoute que sans lui nous ignorerions peut-être encore tout de ces importantes découvertes.

D'ailleurs Bourguel avait poussé son travail dans d'autres directions encore ; c'est ainsi que faisant agir le sulfate de méthyle sur les dérivés sodés qu'il avait obtenus, il avait trouvé une méthode de récurrence qui permet de passer d'un carbure $R.C{\equiv}CH$ au carbure $R.CH^2.C{\equiv}CH$. On isole le premier, fait réagir le sulfate, ce qui donne $R.C{\equiv}C.CH^3$, puis on isomérise celui-ci en $R.CH^2.C{\equiv}CH$ par l'amidure. Souvent de telles méthodes ont un intérêt bien plus théorique que pratique, parce que faute de rendement on est vite arrêté. Tel n'est pas le cas ici, et Bourguel l'a montré en passant ainsi du cyclohexylpropyne au cyclohexylhexyne, mettant en œuvre trois fois de suite son procédé, et aboutissant, après six traitements chimiques, à un rendement de 16 0/0 compté à partir du produit initial.

Naturellement, Bourguel cherchant à préparer des carbures acétyléniques fut conduit à examiner l'action du pentachlorure de phosphore sur les cétones. On savait qu'elle donne des dichlorures, et des chlorures éthyléniques, et l'on attribuait la présence de ces derniers à une perte d'hydracide survenue chez le dichlorure. Bourguel montra qu'il se produit aussi des traces de carbures acétyléniques. Il est naturel de les attribuer à la déshydratation d'une forme énolique, d'où l'idée que peut-être on aurait plus que des traces, s'il n'y avait pas ensuite addition d'acide chlorhydrique.

Les résultats que je viens de rappeler furent rassemblés en une

thèse de doctorat. Celle-ci est devenue classique, et nul ne saurait l'ignorer de ceux qu'intéressent les carbures acétyléniques.

La première partie du programme ayant été remplie, Bourguel s'attaque à la seconde. Divers chercheurs, Paal en particulier, avaient montré que le palladium colloïdal permet de passer assez facilement des composés acétyléniques aux éthyléniques, le problème était donc résolu, et il ne semblait pas que l'on put ici apporter du nouveau. Ce nouveau, Bourguel réussit à le découvrir. Alors que le palladium préparé par ses prédécesseurs, avec des variantes diverses, fournit à la fois les isomères cis et trans, il trouva le moyen d'en obtenir un qui donne exclusivement le cis.

La chose est d'importance, car, en dehors des corps cristallisés, on n'était jamais sûr d'avoir un cis ou un trans exempt de son isomère stérique; et quand on n'avait qu'un des deux, la plupart du temps on ignorait lequel c'était. Le procédé Bourguel permet de le dire toutes les fois que l'on possède l'acétylénique voulu.

Et n'est-il pas satisfaisant pour nos théories stériques de trouver que l'hydrogénation acétylénique ne donne que l'éthylénique cis, quand on s'y prend assez doucement.

Mais évidemment, il suffirait d'une exception bien constatée pour que le procédé de Bourguel perde beaucoup de sa valeur comme critérium. Or, Salkind en avait signalé une indirectement : il avait hydrogéné, grâce au palladium de Paal, le glycol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}COH.C{\equiv}C.COH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$ et obtenu ainsi deux isomères : un α fondant à 77°, l'autre β à 70°. Et, disait-il, c'est l'α qui est le cis, car par l'acide sulfurique à 25 0/0 il se déshydrate plus vite que l'autre. Or, Bourguel avec son catalyseur avait eu le β, c.-à-d. le trans, d'après Salkind. Il s'en inquiète et avec Rambaud, son élève, il étudie la déshydratation des deux corps sous l'influence des ions H. Il trouve que le β se déshydrate complètement et cela suivant la loi des réactions monomoléculaires. (C'est même le meilleur exemple qu'on puisse donner à propos de cette loi). Par contre l'α ne se déshydrate pas complètement, la réaction s'arrête aux 83 centièmes. Bourguel en conclut que l'α est un mélange de deux corps, et en effet par cristallisation fractionnée dans l'eau, solvant qui n'avait pas été employé, le soi-disant cis se dédouble en corps β et en un autre, nouveau, fondant à 100°, ne se déshydratant que très lentement, et qui est le véritable trans.

Les composés trans on peut les avoir à partir des cis, en isomérisant ceux-ci par l'iode. Aussi Bourguel arrive-t-il à posséder un matériel suffisant pour procéder à des études comparatives : il examine les constantes des acétyléniques, des éthyléniques cis et trans et des saturés, et il observe des régularités intéressantes. Ainsi il porte en ordonnées les points d'ébullition des acides $CH^3.(CH^2)^nC{\equiv}C.COOH$, en abscisses le nombre d'atomes de carbone de ces acides (depuis C^4 jusqu'à C^9) et il en fait autant pour les acides cis, trans et saturés que donnent ces acides quand on les hydrogène. Il trouve ainsi que les points obtenus se répartissent nettement sur deux droites : sur la plus élevée ce qui concerne les trans et les acétyléniques, sur l'autre les cis et les saturés.

Et Bourguel fait remarquer que cela est d'accord avec nos représentations stéréochimiques, d'après elles, en effet, les deux groupes liés aux deux C du groupe C≡C primitif sont assez voisins l'un de l'autre chez les cis et les saturés, et assez éloignés chez les trans et les acétyléniques.

Après sa thèse Bourguel avait été nommé maître de conférence à la Faculté des Sciences de Bordeaux, il y rencontre son camarade d'école, Daure, qui avait fait une thèse sur l'effet Raman. J'ai déjà signalé ce trait du caractère de Bourguel qu'il s'intéressait à tout ce qui se passait autour de lui. Il comprit de suite quels services pourrait rendre aux chimistes ce nouveau mode d'investigation, et il fut, en France, l'un des tout premiers à l'utiliser. Avec Daure il publie un premier mémoire dans lequel il montre que le spectre Raman permet facilement de reconnaître si le corps est ou n'est pas acétylénique, et distingue aisément les acétyléniques vrais des substitués. Engagé dans cette voie il y fait preuve d'une activité inlassable. Aussi bon en physique qu'en chimie il apporte d'ingénieuses modifications au spectrographe qu'on lui a fourni. Mais voulant bientôt des renseignements de plus en plus précis il se préoccupe d'avoir plus de dispersion, il cherche, il imagine; aidé par son ami Cojan il réalise un appareil merveilleux, que la mort ne lui a pas permis d'utiliser.

Mais quelle riche moisson de faits lui avait déjà fournie son premier instrument. Seul, ou avec des collaborateurs, il a étudié les composés acétyléniques, éthyléniques, alléniques, triméthyléniques ; indiqué les fréqueuces qui permettent de les caractériser, la variation de ces fréquences apportées par les substitutions s'introduisant dans leurs molécules ; montré que l'étude des spectres Raman permet non seulement une analyse qualitative, mais aussi une analyse quantitative, dont il détermine le degré de sensibilité. Et il ne se borne pas à faire passer dans son appareil des produits qu'on lui apporte, il fait ceux que d'après lui, il y aurait intérêt à examiner et qui ne sont pas dans le commerce. Voulant comparer les isomères α et β éthyléniques il lui faut avoir chacun d'eux exempt de l'autre à un haut degré, il y tâche, tout cela demande un labeur considérable, celui-ci est fourni en un temps incroyablement court.

Sans doute ici Bourguel a eu des aides, mais je suis bien placé pour affirmer que plus que tout le monde il payait de sa personne lorsqu'il y avait collaboration.

En novembre 1930 un nouveau poste de maître de conférences ayant été créé à la Faculté des Sciences de Paris; celle-ci signala Bourguel à l'attention du Ministre qui le nomma.

Une année s'écoula; 1932 s'annonçait sous d'heureux auspices : Bourguel avait fort bien réussi dans son enseignement, arrivé jeune à la Sorbonne il venait d'y être nommé professeur sans chaire, depuis son retour à Paris il avait publié six mémoires tous d'un réel intérêt, on montait son nouveau spectrographe, et de plus, un heureux événement depuis si longtemps désiré s'annonçait pour juillet dans son ménage.

Tout semblait lui sourire alors qu'il était perdu. Le mal qui devait l'emporter continuait sa marche sournoise; l'intoxication le

privait de sommeil. Quand il rentrait le soir chez lui, il prenait juste le temps de dîner, puis il se mettait au travail, classant ses notes, rédigeant une communication, prenant connaissance des périodiques ; il se couchait tard, se réveillait trois ou quatre heures après, prenait un livre de science, ou faisait des projets d'expérience, jusqu'au moment où il repartait pour le laboratoire. C'était là le douloureux secret de son étonnante activité.

La Société chimique lui avait demandé d'exposer, dans une séance de mai, les services que l'étude de l'effet Raman peut rendre à la chimie organique. Il avait vu avec raison dans cette demande une preuve de l'estime en laquelle on tenait son œuvre dernière, et il se mit avec ardeur à la préparation de ce qu'il comptait dire. Mais ses forces commençaient à le trahir, il n'avait rédigé que la moitié de sa conférence, lorsque peu avant celle-ci il se vit forcé de consulter un médecin. Celui-ci reconnut de suite la gravité du cas, une opération fut décidée. Bourguel m'en avertit ; je lui demandai s'il n'y avait pas moyen d'éviter celle-ci. Il faudrait alors, répondit-il, que j'accepte de rester au moins trois ans sans rien faire, je ne me résoudrai jamais à cela ; je me décide pour l'opération, qui, paraît-il, ne doit pas attendre. — Alors vous allez entrer dans une clinique ? — Non, ma conférence est annoncée et attendue, la Société chimique compte sur moi, je ne lui ferai pas défaut ; je ne puis plus en écrire la fin, mais je possède bien le sujet, je finirai sans notes. Il me fut impossible de le faire changer d'avis ; j'eus beau lui rappeler que le chirurgien avait exigé qu'il évitât toute cause de fatigue, je ne pus le faire revenir sur sa décision. Et j'admirais trop son énergie en ce moment pour être un bon avocat.

Le vendredi suivant Bourguel faisait sa conférence, il en sortait épuisé. Le lundi il entrait à la clinique, on l'opérait le mardi, le samedi il expirait.

I. Titres et fonctions.

Né à Paris le 28 juillet 1893, mort à Paris le 5 juin 1932.
Reçu à l'Ecole Normale Supérieure et à l'Ecole Polytechnique (1913).
Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure (1913-1920).
Mobilisé le 1er août 1914 ; blessé, Croix de la Légion d'Honneur, Croix de Guerre (deux citations).
Agrégé des Sciences physiques (1920).
Docteur ès sciences (1925).
Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux (1925).
— — — — de Paris (1930).
Professeur sans chaire à cette Faculté (1932).

II. Liste chronologique des publications.

1920

1. Production de carbures acétyléniques vrais à partir de l'épidibromhydrine (en collaboration avec M. Lespieau). (*C. R.*, t. **170**, p. 1584.)

1923

2. Sur la préparation des carbures acétyléniques vrais. (*C. R.*, t. **176**, p. 751.)
3. Sur la préparation des carbures acétyléniques vrais à partir du propylène dibromé-2.3 par l'amidure de sodium ; le cyclohexylpropine vrai. (*C. R.*, t. **177**, p. 688.)
4. Action de l'amidure de sodium sur les chlorures dérivant d'une aldéhyde et d'une cétone par l'emploi du pentachlorure de phosphore. (*C. R.*, t. **177**, p. 823.)

1924

5. Action de l'amidure de sodium sur les carbures acétyléniques vrais. (*C. R.*, t. **178**, p. 777.)
6. Sur une déshydratation partielle d'aldéhydes et de cétones conduisant à des carbures acétyléniques. (*C. R.*, t. **178**, p. 1557.)
7. Transformation des carbures acétyléniques substitués en carbures vrais par l'amidure de sodium. (*C. R.*, t. **178**, p. 1984.)
8. Procédé de récurrence pour la préparation des carbures acétyléniques. (*C. R.*, t. **179**, p. 686.)
9. Action du pentachlorure de phosphore sur une aldéhyde et quelques cétones. (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **35**, p. 1629).

1925

10. Sur l'hydrogénation de la triple liaison, Formation de composés cis-éthyléniques. (*C. R.*, t. **180**, p. 1753.)
11. Thèse de doctorat : Recherches sur la préparation des carbures acétyléniques vrais (*Ann. de Chimie* (10), t. **3**, p. 191-235 et 325-389.)

1926

12. Synthèse de quelques composés cis-éthyléniques (en collaboration avec M. J. Yvon). (*C. R.*, t. **182**, p. 2221.)

1927

13. Remarque sur une note de MM. Bert et Dorier : le phénylpropine et la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'amidure de sodium. (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **41**, p. 192.)
14. Un catalyseur d'hydrogénation à froid. Essai sur le mécanisme de la catalyse. (*Bull. Soc. Chim.* (4). t. **41**, p. 1443.).
15. Sur quelques carbures éthyléniques obtenus par semi-réduction des acétyléniques correspondants. (*Bull. Soc. Chim.*, t. **41**, p. 1475.)

1928

16. Sur les phénylpropines. (*C. R.*, t. **186**, p. 1211.)
17. Passage de l'acide pyruvique à l'alanine (en collaboration avec M. E. Aubel). (*C. R.*, t. **186**, p. 1844.)
18. Détermination de la configuration spatiale d'un couple d'isomères cis-trans éthyléniques (en collaboration avec M. R. Rambaud). (*C. R.*, t. **187**, p. 383.)
19. Influence catalytique des ions H dans la déshydratation interne d'un glycol cis-éthylénique au sein de l'eau (en collaboration avec M. R. Rambaud). (*C. R.*, t. **187**, p. 663.)

1929

20. Relation entre le point d'ébullition et l'architecture moléculaire d'acides cis-trans éthyléniques saturés et acétyléniques. (*C. R.*, t. **188**, p. 1494.)
21. Sur l'action sélective d'un catalyseur d'hydrogénation (en collaboration avec M[lle] V. Gredy). (*C. R.*, t. **189**, p. 757.)
22. Mécanisme de l'hydrogénation catalytique (en collaboration avec M[lle] Gredy). (*C. R.*, t. **189**, p. 909.)
23. Mécanisme de l'hydrogénation catalytique : 2[e] partie (en collaboration avec M[lle] V. Gredy). (*C. R.*, t. **189**, p. 1083.)
24. Sur l'isomérie cis-trans éthylénique. Addition de deux atomes d'hydrogène à la liaison acétylénique (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **45**, p. 1067.)

1930

25. Sur une érythrite acétylénique (en collaboration avec M. Lespieau). (*C. R.*, t. **190**, p. 378.)
26. Etude de la déshydratation d'un couple de γ glycols éthyléniques stéréoisomères sous l'influence des ions H au sein de l'eau. Détermination de leur configuration spatiale (en collaboration avec M. R. Rambaud). (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **47**, p. 173.)
27. Action des chlorures d'acides sulfoniques aromatiques sur les dérivés sodés des carbures acétyléniques (en collaboration avec M. R. Truchet). (*C. R.*, t. **190**, p. 753.)
28. Constitution chimique et effet Raman. Composés acétyléniques (en collaboration avec M. Daure). (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **47**, p. 1349.)
29. Constitution chimique et effet Raman. La liaison acétylénique (en collaboration avec M. Daure). (*C. R.*, t. **190**, p. 1298.)
30. Constitution chimique et effet Raman. Composés éthyléniques (en collaboration avec M. Lespieau). (*C. R.*, t. **190**, p. 1504.)

1931

31. Obtention d'une forme intermédiaire dans une transposition acétylénique. (*C. R.*, t. **192**, p. 686.)
32. Effet Raman et chimie. La sensibilité de l'analyse spectrale organique (en collaboration avec M. Lespieau). (*C. R.*, t. **193**, p. 258.)
33. Etude d'un catalyseur d'hydrogénation. Action de l'hydrogène sur le palladium colloïdal (en collaboration avec Mlles V. Grédy et Roubach). (*Bull. Soc. Chim.*, t. **49**, p. 897.)
34. Influence des substitutions sur la fréquence de la raie éthylénique. (*C. R.*, t. **193**, p. 934.)
35. Effet Raman et Chimie, le noyau cyclopropanique (en collaboration avec MM. Lespieau et Wakeman). (*C. R.*, t. **193**, p. 1087.)
36. Effet Raman et Chimie. Les liaisons alléniques (en collaboration avec M. Piaux). (*C. R.*, t. **193**, p. 1333.)
37. Spectrographe pour l'étude de l'effet Raman dans le spectre visible. (Revue d'optique théorique et expérimentale. t. **10**, p. 471).

1932

38. Effet Raman et Chimie. Carbures alléniques. Etude de la préparation du diméthyl-1.1-allène (en collaboration avec M. Piaux). (*Bull. Soc. Chim.*, t. **51**, p. 1011.)
39. Effet Raman et Chimie. Influence des substitutions sur les fréquences des vibrations des composés éthyléniques. Un procédé de classification des radicaux. (*C. R.*, t. **194**, p. 1736.)
40. Sur les liaisons conjuguées. (*C. R.*, t. **195**, p. 311.
41. Effet Raman et Chimie. Etude des carbures cyclopropaniques (en collaboration avec MM. Lespieau et Wakeman). (*Bull. Soc. Chim.*, t. **51**, p. 400.)
42. Etude de l'isomérise cis-trans dans le cas des carbures éthyléniques (en collaboration avec Mlle V. Grédy et M. Piaux).

1933

43. L'effet Raman en Chimie organique (conférence faite devant la Société Chimique, le 27 mai 1932). (*Bull. Soc. Chim.*. t. **53**, p. 469.)
44. Application de l'effet Raman en Chimie organique (Traité de Chimie organique de M. Grignard (à l'impression) (avec M. Piaux). Masson et Cie, Editeurs.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 28 JUILLET 1933.

Présidence de M. MATIGNON, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. R. TIOLLAIS, D. DARRASSE, YEU KOUEI, Dr Ch. SEBENQ, DITZ, présentés à la dernière séance.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M. Ernest RENAUD, Professeur à l'Université d'Ottawa (Ontario, Canada), présenté par MM. Omer LIÉVIN et Alfred LEMAN.

Dr Francesco LEPETIT, 7, via Mauro Macchi, Milan (Italie), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

La Société a reçu les plis cacheté suivants :

N° 618, déposé le 24 juin 1933 par M. Louis BORNAND; n° 619, déposé le 30 juin 1933 par M. BRENANS; n° 620, déposé le 15 juillet 1933 par. M. A. TRAVERS; nos 621 et 622, déposés le 19 juillet par M. R. QUELET.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

R. CORNUBERT : *Le camphre et ses dérivés*, 1 vol. in-8°, 424 p., Masson, Paris, 1933.

M. BADOCHE, *Recherches sur les hydrocarbures colorés. Description et étude d'un hydrocarbure bleu et de plusieurs hydrocarbures. incolores qui lui sont apparentés.* Thèse Paris, 1933, 1 vol. in-8°, 87 pages.

S. ANSBACHRER : *Une étude de chimiothérapie de la tuberculose*, Thèse Genève. 1933, 1 vol. in-8°, 88 pages.

Bolletino del Real Istituto superiore agranodi Pisa, 1 vol. in-8° 812 pages; C. Pacini, édit., Pise, 1932.

R. PAUL, *Etude du pentène-4-ol-1 et du pentanetriol-1.2.5*, 1 vol. n-8°, Thèse, Paris, 1932.

M. BOUIS : *Recherche sur les carbures allèniques*, 1. vol. in-8°, Thèse, Paris, 1928.

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES, Hermann, édit., Paris, 1933.

Vol. 36 : *Probabilités et morphologie*, par A. de SAINTE-LAGUE.

Vol. 39 : *Notions de mécanique ondulatoire* (les méthodes d'approximation), par L. BRILLOUIN.

Vol. 40 : *Critique des notions d'éther, d'espace et de temps. Cinématique de la Relativité*, par M. BAUER.

Vol. 41 : *La Dynamique relativiste et l'inertie de l'énergie*, par Francis PERRIN.

Vol. 42 : *Conséquences de la relativité dans le développement de la mécanique ondulatoire*, par Louis de Broglie.

Vol. 43 : *La Théorie Einsteinienne de la gravitation, les vérifications expérimentales*, par G. Darmois.

Vol. 44 : *Le Parrallélisme absolu et la théorie unitaire du champ*, par Elie Cartan.

Vol. 45 : *La relativité; conclusion générale*, par Paul Langevin.

Ministero de l'Agricoltura e delle Foreste : Annali delia spenmentazione Agraria Roma, 1932. Librairie Internazionale, Treves Trecane Turnemisseli. Volumes 6, 7, 8, 9, 10, 11, grand in-8°.

Bilan de la pyrolyse de l'huile de ricin.

M. Barbot expose ce qui suit :

La pyrolyse de l'huile de ricin conduit à un distillat formé principalement d'oenanthol et d'acide undécylénique, et à un résidu huileux qui se solidifie spontanément en une masse spongieuse.

L'étude de l'influence de la pression, de la température et de la vitesse de décomposition sur l'évolution de la pyrolyse met en évidence la coexistence de trois réactions :

1° Scission de l'acide ricinoléique en acide undécylénique et oenanthol.

2° Déshydratation de l'acide ricinoléique en acides linoléiques 9.11 et 9.12.

3° Condensation des acides linoléiques.

Les courbes représentant en fonction du temps les vitesses d'élimination de l'oenanthol et de l'acide undécylénique présentent chacune un maximum. Ces deux maxima, qui ne coïncident pas, se rapprochent quand la durée de la pyrolyse diminue. Leur éloignement est dû à la volatilité très différente des deux produits. L'élimination de l'eau se poursuit régulièrement pendant tout le cours de la pyrolyse, sauf pendant l'instant qui précède la prise en masse spongieuse du résidu, instant au cours duquel cette élimination est beaucoup plus rapide. Le poids du distillat augmente un peu quand la pression sous laquelle a lieu la pyrolyse est abaissée, sans qu'augmente le rendement en oenanthol, la durée de chaque opération étant maintenue constante. Dans les mêmes conditions, la température d'apparition de la masse spongieuse augmente sensiblement : elie peut dépasser 500°. Le facteur primordial est la vitesse de distillation. Il importe d'opérer aussi vite que possible. Le rendement en oenanthol peut atteindre 23,4 0/0 de l'huile mise en œuvre, celui de l'acide undécylénique libre 13 à 14 0/0. L'élimination des produits de la pyrolyse par entraînement à la vapeur d'eau, surchauffée ou non, augmente le rendement en acide undécylénique (16 0/0). L'agitation de l'huile en décomposition, l'addition de substances poreuses sont peu efficaces.

1000 g. d'huile pyrogénée en 22 minutes fournissent un distillat contenant : acroléine 6 g. ; oenanthol 230 g. ; acide heptylique et pélargonique 8 g. : acide undécylénique 132 g. et quelques grammes

d'acides myristique, palmitique, stéarique. Le résidu du fractionnement de ce distillat, éthérifié a fourni : éther undécylénique 35 g., éthers oléiques et linoléiques 9.11 et 9.12 80 g. ; éther ricinoléique 30 g. L'alcoolyse du résidu spongieux de la pyrolyse donne : glycérine 30 g., éthers C^7 et C^9 2 g., éther undécylénique 48 g. ; éthers des acides C^{14}, C^{16}, C^{18} 10 g. environ ; éther oléique 31 g. ; éthers polylinoléiques 310 g.

Les propriétés chimiques des acides polylinoléiques et les conditions de leur formation à partir des acides linoléiques justifieraient le schéma type suivant :

$$
\begin{array}{l}
CH^3(CH^2)^5 \\
\quad | \\
\quad CH \\
\;/\!/ \\
CH \\
| \\
CH \\
\;\backslash\!\backslash \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad (CH^2)^7CO^2H
\end{array}
\;+\;
\begin{array}{l}
CH.(CH^2)^5CH^3 \\
\| \\
CH.CH{=}CH.(CH^2)^7CO^2H
\end{array}
\;=\;
\begin{array}{l}
CH^3(CH^2)^5 \\
\quad | \\
\quad CH \\
\;/ \qquad \backslash \\
CH \qquad CH.(CH^2)^5CH^3 \\
\| \qquad\quad | \\
CH \qquad CH.CH{=}CH(CH^2)^7CO^2H \\
\;\backslash \qquad / \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad (CH^2)^7CO^2H
\end{array}
$$

Comparer *C. R.*, 1933, t. 197, p. 65.

Cette hypothèse est soumise à un contrôle expérimental.

Sur quelques aldéhydes à fonction éther-oxyde dans les séries cyclanique et aliphatique.

M. M. Rotbart expose ce qui suit :

Les aldéhydes à fonction éther-oxyde, à poids moléculaire élevé, de formule $R.O.CH^2CHO$, se sont révélés, il y a quelques années comme une nouvelle classe de corps odorants, fait sur lequel S. Sabetay a attiré l'attention.

Nous nous sommes proposé de reprendre en détail l'étude de cette classe de corps, en vue :

1° D'augmenter le rendement.

2° De préciser les conditions d'hydrolyse, et de déterminer les propriétés et les constantes des acétals et des aldéhydes qui en dérivent.

***Alcools cyclohexaniques.* — Pour cela, nous faisons réagir le bromacétal $Br.CH^2.CH{<}{}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$ sur le cyclohexanolate de sodium préparé auparavant par la méthode de Brühl. Après avoir chassé le solvant, nous chauffons à l'autoclave à 180°, pendant 3 à 4 h. Par distillation fractionnée, nous séparons l'acétal $C^6H^{11}.O.CH^2.CH{<}{}^{O.C^2H^5}_{O.C^2H^5}$ avec un R^t de 73 0/0. Nous saponifions par SO^4H^2 à 1 0/0 en présence d'acide acétique, en chauffant une heure à reflux, dans une atmosphère de CO^2. Nous obtenons l'aldéhyde : $C^6H^{11}.O.CH^2.CHO$ ayant toutes les propriétés générales des aldéhydes. Son odeur rappelle celle du melon.**

Par la même méthode, nous préparons les aldéhydes dérivant des méthylcyclohexanols *o*, *m* et *p*.

Alcools aliphatiques à poids moléculaire élevé. — En faisant réagir $BrCH^2CH(OC^2H^5)^2$ sur les dérivés sodés des alcools gras saturés à poids moléculaire élevé, et, en opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons obtenu les acétals correspondants. L'odeur des aldéhydes, obtenus en saponifiant les acétals par SO^4H^2 de 15 à 30 0/0, est très forte, mais s'affaiblit à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente.

On constate que l'aptitude à la saponification des acétals à fonction éther-oxyde ne dépend pas uniqnement de la position de l'O-éther-oxyde situé en β, mais dépend surtout du reste alcoyle R.

Ces aldéhydes sont intéressants par leur odeur puissante, où coexistent l'odeur grasse de la fonction aldéhydique et l'odeur de l'alcool de départ.

Nous avons préparé, par cette méthode, les aldéhydes à fonction éther-oxyde des alcools C^8, C^{10}, C^{12}, C^{14} et C^{16} normaux.

Sur la combustion lente du benzène.

M. J. Amiel expose les résultats de ses recherches sur la combustion lente du benzène. Le benzène et l'oxygène sont chauffés dans un tube scellé en pyrex pendant un temps donné à température constante. Il a pu caractériser la formation transitoire de phénol et de benzoquinone, mais n'a pas pu mettre en évidence celle de peroxydes.

Les gaz, refroidis à — 60° C pour les débarrasser des vapeurs d'eau et de benzène, renferment presque uniquement de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. C'est l'analyse des gaz qui a constitué la partie essentielle de ces recherches. L'auteur a pu tracer des réseaux de courbes isochrones (durée de chauffage constante pour chacune des courbes) et il en a déduit des réseaux de courbes isothermes.

La composition initiale du mélange était $C^6H^6 + 15\,O$; le chauffage durait 1/4 d'heure à 8 heures; la température variait de 400° à 560° C. La pression initiale était de 1 atmosphère.

Sur un diagramme triangulaire (O^2, CO^2 et CO) les courbes isochrones et les courbes isothermes forment un réseau très serré. Ce résultat est certainement valable pour un grand nombre de combustions lentes.

L'auteur a pu atteindre une vitesse globale de réaction qui, dans un certain domaine, est liée à la température de chauffage par la relation :

$$\log V = -\frac{11.300}{T} + 18,22$$

V étant la vitesse, c'est-à-dire le pourcentage de carbone oxydé par heure et T la température absolue.

Sur l'évolation des solutions de chlorure stannique.

M. J. Guéron a étudié, à température ordinaire, l'évolution des solutions de chlorure stannique, de concentration inférieure à 0,5 *n*, en utilisant les méthodes d'ultrafiltration et de centrifugation différentielles, complétées par diverses déterminations physicochimiques. La floculation des produits d'hydrolyse se manifeste brusquement, après une période d'induction dont la durée dépend de la concentration de la solution, et aussi de la méthode à laquelle on s'adresse pour définir la floculation (centrifugation ou ultrafiltration). Ce fait avait déjà été mis en évidence par Meunier, Sisley et Génin. On retrouve une période d'induction lorsqu'on suit, au moyen d'une cellule photoélectrique, la floculation par le sulfate de sodium d'une solution claire de chlorure stannique. C'est pendant la période d'induction, définie par ultrafiltration, que se produisent les variations du p_H, de la conductivité, de l'allure de la floculation par le sulfate de sodium. An contraire, la viscosité commence à varier peu de temps seulement avant l'apparition de l'opalescence, alors que l'ultrafiltre arrête la majeure partie de l'étain, et que le p_H a atteint sa valeur limite. Certaines particularités reconnues dans la mesure de la viscosité, et le fait que, par addition de charbon en poudre, les solutions de chlorure stannique donnent des gelées thixotropiques, font penser que ces solutions présentent, à une période au moins de leur évolution, de la *rigidité*. Le précipité d'oxyde stannique hydraté retient tout d'abord un peu de chlore (moins de 5 0/0 du chlore total), mais ce chlore ne tarde pas à passer dans la couche double de la micelle, et, au cours de la centrifugation, cette couche double se réorganise, abandonnant tout le chlore au liquide intermicellaire. Le précipité est donc finalement constitué, abstraction faite de la solution mère interposée, par de l'oxyde stannique hydraté pur (Cf. *C. R.*, t. **197**, p. 247 ; 1933). Enfin, la vitesse d'évolution est conditionnée par un effet de paroi, phénomène déjà rencontré par l'auteur dans l'évolution des solutions d'acétate de zinc. Ces recherches sont poursuivies, et le détail en sera publié au *Bulletin*.

Sur les réactions de coloration fournies par le métadinitrobenzène en milieu alcalin. — Application au dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère.

M. R. Truhaut et M. Péronnet ont généralisé la réaction au métadinitrobenzène en milieu alcalin et ont montré ;

1° Que les aldéhydes, ne donnant pas, à froid, de réaction de coloration, en donnent une à chaud.

2° Que parmi les corps puriques examinés, *seul* l'acide urique donne une coloration, la réaction pouvant donc être appliquée à la diagnose de ce corps.

3° Que cette réaction permet de différencier la créatinine (réaction positive) de la créatine (réaction négative).

4° Que certains amino-acides donnent dans certaines conditions, un anneau violet avec le réactif et qu'un d'entre eux, la phényl-β-

alanine donne une coloration violette intense, comparable à celle fournie par un aldéhyde ou une cétone, alors que la phényl-α-alanine ne donne rien, dans les mêmes conditions.

Ils ont, en outre, mis au point une méthode chromométrique de dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère basée :

a) Sur la transformation du benzène en dérivé métadinitré par action du carbure sur le mélange sulfo-nitrique à basse température (mélange glace, chlorure de sodium).

b) Sur la réaction colorée fournie par le métadinitrobenzène en milieu alcoolique et alcalin avec un sucre réducteur : le lévulose.

Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter la séparation du dérivé dinitré. Elle est malheureusement inapplicable en présence de toluène ou de xylènes, mais elle porte en elle-même le contrôle de l'absence ou de la présence de ces carbures.

Sur les composés tartriques de quelques métaux bivalents.

M. J. P. Mathieu expose les faits suivants :

1° On sait que les métaux bivalents : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb donnent des tartrates neutres bien cristallisés, de formule *T*Me ($T = C^4H^6O^6$).

2° L'étude physico-chimique (mesures d'activité optique, de p_H, de conductivité) des solutions de ces tartrates montre que l'empêchement bien connu de la précipitation de l'hydroxyde métallique par la soude est dû à la formation de complexes définis, dont la formule générale est [*T*Me]Na^2. On a récemment préparé les composés de Cu (Gabiano et de Mallemann), de Mn (Amadori). L'auteur a isolé à l'état cristallisé les composés de Co et de Fe. L'oxydation, gênante pour Fe, empêche la préparation du composé de Cr ; Ni (Pariselle et Moussiegt ; J. P. Mathieu) ne paraît pas former de composé semblable.

3° L'étude des complexes alcalins de Co, Mn, Fe, montre qu'ils subissent en solution aqueuse une hydrolyse qui libère TNa^2 et un tartrate basique de formule TMe^2.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

Séance du 22 juin 1933.

Présidence de M. Dupont, *président.*

Un nouveau solvant cryoscopique particulièrement intéressant : la camphénylone.

M. Dupont en son nom et en ceux de MM. Dulou et Snitter, signale que la camphénylone obtenue par oxydation du camphène par le peroxyde d'azote est un très bon solvant cryoscopique. Elle

possède une constante cryoscopique très élevée voisine de 600, son point de fusion est d'environ 35°. Elle permet de faire avec facilité. sur de très petites quantités de corps, des mesures cryoscopiques précises avec un thermomètre au dixième de degré. Les alcools et les acides ne donnent généralement pas d'auomalies dans ce solvant.

MM. G. Dupont et J. Dubaquie signalent les résultats qu'ils ont obtenus dans la recherche de produits mouillants et fixatifs pour bouillies cupriques à base de produits résineux. Des résultats satisfaisants leur ont été donnés par 2 méthodes.

La première consiste à additionner les bouillies cupriques d'une faible quantité d'une solution dans l'alcool d'un résinate d'ammonium.

La deuxième consiste à employer, comme adjuvant colloïdal, un lait à base de résinate de sodium et d'huile de résine ou de pétrole.

Migration allylique et mobilite.

M. R. Rambaud fait la communication suivante :

Lorsque dans une molécule du type : $CH^2{=}CH{-}CHX{-}C{\equiv}\mathbf{R}$ on remplace le groupe X par un groupe Y différent, on peut avoir migration de ce groupement en bout de chaîne et obtention soit du composé normal, soit du composé anormal, $YCH^2{-}CH{=}CH{-}\mathbf{R}$ soit d'un mélange des deux.

La facilité de cette migration est en dépendance étroite avec la nature du groupe Y. Elle est plus ou moins favorisée par celle du substituant R.

Une autre migration est possible : c'est celle de l'hydrogène du groupe CHX. Elle est beaucoup moins fréquente.

Lorsque le groupe R est un groupe tel que COOH, CN, COOAlc., la mobilité de l'hydrogène en question est fortement augmentée par sa situation entre deux liaisons conjuguées. Sa tendance à migrer est alors considérablement accrue et peut, pour certains groupes X, être prépondérante.

La transposition allylique dans ce cas prend l'allure ci-dessous

$$CH^2{=}CH.CHX.R \qquad CH^3.CH{=}CX.R$$

Nous avons constaté des transpositions de ce genre à partir du nitrile et des esters chlorovinylacétiques. C'est ainsi qu'on a :

$CH^2{=}CH.CHCl.COOAlc.$	(acétate de sodium + acide acétique)	$\rightarrow$	$CH^3.CH{=}CCl.COOAlc.$
—	(HONa)	$\rightarrow$	$CH^3.CH{=}CCl.COOH$
—	$(HONH^4)$	$\rightarrow$	$CH^3.CH{=}CCl.CONH^2$
$CH^2{=}CH.CHCl.CN$	(HONa)	$\rightarrow$	$CH^3.CH{=}CCl.CONH^2$
—	(ClH chaud)	$\rightarrow$	$CH^3.CH{=}CCl.COOH$

D'autres cas analogues sont à l'étude. Ils permettraient d'expliquer le mécanisme, jusque là obscur, d'un certain nombre de réactions.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1933.

Présidence de M. DUPONT, *président.*

Sur la présence d'heptane dans une essence de Pin.

M. DUPONT et Mme RAMBAUD indiquent les résultats d'une analyse de gemme de Digger Pine (Pinus Sabiniana). Cette gemme contient 8 0/0 d'une essence constituée presque exclusivement d'heptane normal. Les constituants acides de cette gemme, qu'il n'a cependant pas été possible de séparer les uns des autres, correspondent à la formule générale $C^{20}H^{30}O^2$ des acides résiniques. Ils se rapprochent beaucoup par leurs propriétés, des acides sapiniques. Comme ceux-ci ils donnent, par une double isomérisation, de l'acide abiétique.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde β-bromopropionique.

On sait que l'acroléine subit facilement l'addition d'hydracides, seul ou en solution dans l'alcool éthylique. MM. KIRRMANN et GOUDARD ont étudié la réaction dans l'alcool méthylique et ont obtenu l'acétal β-bromopropionique $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$ (Eb_{17} : 58-60° ; $d_{18} = 1,341$; $n_{18} = 1,4775$). La réaction s'est montrée complexe : il se forme simultanément le dérivé triméthoxylé $CH^3O\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$ et le bromure de l'hémiacétal $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)Br$ (Eb_{16} : 75-76° ; $d_{19} = 1,806$), dont la séparation est difficile. ClH se comporte de même.

Au contraire, quand on part du diacétate d'acrylidène, la double liaison est réfractaire à l'addition. On obtient un chloracétate $CH^2{=}CH\text{-}CHCl\text{-}OCOCH^3$ (Eb_{20} : 72° ; $d_{21} = 1,146$; $n_{21} = 1,458$).

L'acétal β-bromé contient un halogène extrêmement mobile. Les réactifs tels que les alcoolates et même l'acétate de sodium enlèvent immédiatement BrH. L'action de Br seul, avec double décomposition, a pourtant été obtenue par deux réactifs. La diéthylamine donne l'acétal diéthylaminopropionique (Eb_{46} : 85° ; $d_{19} = 0,888$; $n_{19} = 1,424$). Le cyanure de potassium donne le nitrile $CN\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$. L'action de CH^3MgBr sur ce nitrile a donné facilement l'acétal de l'aldéhyde lévulique (semicarbazone F. = 126°), qui n'avait jamais été obtenu par synthèse.

L'acétal bromé et le bromure de son hémiacétal subissent en milieu aqueux une désacétalisation, qui a permis d'obtenir la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde β-bromopropionique. Là encore l'halogène est tellement mobile que ni CO^3NaH, ni les acides ne permettent de régénérer l'aldéhyde.

La mobilité de l'atome de brome des précédentes réactions ne se retrouve pourtant pas en présence d'organomagnésiens. Une ébullition prolongée avec CH^3MgBr dans l'éther laisse l'acétal inaltéré.

Dosage de la matière organique dans l'eau de mer.

MM. L. Espil et L. Genevois exposent ce qui suit :

Le carbone de la matière organique de l'eau de mer peut être dosé de deux façons :

1° Oxydation en milieu légèrement acide (décomposition de Cl^2Mg hydraté), par ClO^3K ou NO^3K, du résidu de l'eau de mer évaporée. On dose ainsi séparément le carbone minéral, voisin de 4,5 milliatomes de C par litre, et le carbone organique : ce carbone est de l'ordre de 1 à 2 milliatomes pour l'eau de l'Atlantique au large d'Arcachon ; il s'élève jusqu'à 10 et 12 milliatomes, avec des variations considérables suivant la saison, l'heure de la marée, le lieu du prélèvement, dans l'intérieur du bassin d'Arcachon.

2° Oxydation en milieu alcalin par NO^3K de l'eau de mer totale, évaporée ensuite et calcinée (méthode de Lescoeur modifiée). On obtient ainsi la somme des deux carbones. Les chiffres concordent avec la première méthode à la précision des mesures près.

Si l'on dose l'ion Cl^- suivant la technique classique au NO^3Ag, le CrO^4K^2 servant d'indicateur de fin de réaetiou, ou suivant toute autre technique, on trouve des chiffres différents pour l'eau de mer naturelle et pour l'eau reconstituée après calcination des sels qu'elle contient. Les différences observées sont nulles pour une eau de mer artificielle, faibles pour l'eau du large ; elles sont notables pour l'eau de l'intérieur du bassin d'Arcachon. et s'elèvent alors à plusieurs milliatomes de Cl au litre ; ces différences varient, comme les teneurs en carbone organique, avec le lieu du prélèvement, la saison et l'heure de la marée.

Vins et colloïdes protecteurs.

M. J. Ribéreau-Gayon fait la communication suivante :

Les gommes que renferment normalement certains vins, ou la gomme arabique, non seulement s'opposent aux floculations (casses métalliques) dont les vins sont susceptibles et augmentent considérablement la stabilité des suspensions constituées dans les vins, mais encore, à doses suffisantes, s'opposent au « collage » en interdisant la floculation de la combinaison tanin-albumine, et à la filtratiou en diminuant les facultés d'adsorption des matières filtrantes pour certaines particules.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 11 JUILLET 1933.

Présidence de Mlle Cauquil, *Présidente.*

Sur l'obtention et le dédoublement d'amino-cyclanols en C^7 et C^8.

MM. Godchot et Mousseron poursuivant leurs recherches sur les amino-alcools cyclaniques, ont préparé quelques composés

appartenant aux séries en C^7 et C^8, par action de l'ammoniaque ou de la méthylamine en solution alcoolique soit sur l'époxycycloheptane, soit sur l'époxycyclooctane; ces bases présentent les caractères suivants :

2-amino-cycloheptanol : F. 72-73°; Eb_{16} : 129-130°; chlorhydrate, F. 115-116°.

2-méthylamino-cycloheptanol : liq.; Eb_{16} : 121-122°.

2-amino-cyclooctanol : F. 77-78°; Eb_{16} : 132-133°; chlorhydrate, F. 107-108°.

2-méthylamino-cyclooctanol : F. 25°; Eb_{16} : 123-124°.

Par dédoublement des bases racémiques avec l'acide tartrique *d.* ou *l.*, il a été possible de séparer par cristallisations fractionnées les tartrates des bases actives; les bases antipodes optiques possèdent les constantes suivantes :

	F	α_D	M_D	$\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}}$
2-amino-cycloheptanol.	89-90°	14°45	18°65	1,651
2-méthylamino-cycloheptanol.	liq.	22,65	32,35	1,652
2-amino-cyclooctanol.	93-94°	12,85	18,35	1,652
2-méthylamino-cyclooctanol.	liq.	19,90	31,25	1,652

Une substitution à l'azote produit donc une exaltation du pouvoir rotatoire, la dispersion restant constante; de plus les p. rotatoires de ces bases en C^7 et C^8 sont très nettement inférieurs à ceux trouvés pour celles en C^5 et C^6; cette variation semble être attribuée à une structure spatiale différentes des cycles en C^7 et C^8 amenant un changement dans la position relative des fonctions OH et NH^2.

Etude expérimentale d'un dédoublement spontané d'un racémique.

M. P. Vièles expose la technique qu'il utilise, conformément aux théories de Bakhuis Roozeboom (*Z. phys. Chem.*, 1899, t. **28**, p. 494); pour déterminer les isothermes de solubilité des mélanges de dilactylamides inverses optiques (courbes rapportées aux axes, concentrations en corps *d.* et *l.*). Un point est déterminé par le titre total de la solution en équilibre et par son α_v; on vérifie qu'il est sur le prolongement de la droite joignant les points représentatifs du solide en équilibre (*d.*, *l.* ou racém.) et du mélange considéré. Par addition d'eau à un mélange en proportions quelconques des antipodes, la solution obtenue présente un α_v constant. Cette activité optique est nulle si, à la température de l'expérience, le racémique n'est pas stable; elle a une valeur qui ne dépend que de la température dans le cas contraire. (Indication de quelques propriétés intéressantes de ces solutions doublement saturées en racémique et composé actif). Quand l'un des solides est entièrement passé en solution, α_v varie d'une façon qui découle immédiatement de l'examen des diagrammes et de quelques constructions géométriques simples. Cette technique permet, par conduite rationnelle des cristallisations, de préparer à volonté les antipodes ou le racémique et, d'une manière plus générale de déterminer rapidement la possibilité d'un dédoublement spontané à température donnée.

Sur la volatilité de l'acide borique.

M. Jaulmes et Mlle Gontard étudient la volatilité de l'acide borique dans la vapeur d'eau. Question controversée [voir par ex. Bianchi et Giannotti (*Ann. Chim. Applicata*, 1930, t. **20**, p. 271-285, ou *Bull.*, 1932, t. **52**, p. 204-205]. La constante de volatilité de cet acide en solution aqueuse déterminée par entraînement dans un courant de vapeur d'eau suivant une méthode déjà décrite (Jaulmes, *Thèse Sciences Montpellier*, 1932, p. 124 à 132) a fourni les résultats suivants : La constante ν (définie par Jaulmes, *loc. cit.*, p. 43) varie seulement de 0,0035 à 0,0039 ($\pm$ 0,0003) lorsque la concentration varie de 0 à la concentration 5*n*) ce qui montre qu'il n'existe en solution qu'une seule espèce moléculaire d'acide borique. Les auteurs n'ont jamais constaté de changement dans la volatilité de l'acide borique après une longue ébullition, ni d'élévation anormale du point d'ébullition en présence ou non de la phase solide, à l'inverse de quelques-uns de leurs prédécesseurs.

La volatilisation de l'acide borique sec dans un courant de vapeur d'eau a également été mesurée dans un appareil spécial.

Température.	104,4°	107,8°	113,5°	115°	120,4°	124,2°	130°
Titre de l'acide en millimol. par kg. de vapeur.	29	37,5	59,5	61,8	93,4	130	184

L'acide borique restant dans l'appareil à toutes les températures était toujours $B(OH)^3$, ainsi qu'on doit s'y attendre d'après les tensions de vapeurs d'eau de cet acide (Gilbert et Lévi, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 527-535).

Evidemment les courbes (tensions partielles de l'acide-températures) pour les solutions et l'acide sec concourent au même point d'abscisse 103,2° (solution saturée) à l'encontre de l'opinion de Bianchi et Giannotti. En résumé, la volatilité de $B(OH)^3$ paraît bien établie contrairement à l'opinion de Anschütz et Riepenknöger (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 1734).

Constante de volatilité de quelques acides gras.

MM. Jaulmes et Mazars ont déterminé les constantes de volatilité de quelques acides gras volatils en solution aqueuse diluée, en employant la technique décrite par l'un d'eux (*J. Chim. Phys.*, 1932, t. **29**, p. 403, et 1933, t. **30**, p. 274).

Voici les chiffres obtenus à l'aide d'acides dont la purification a été très poussée.

Acides	Propionique	Butyr. *n*	Valérique *n*	Caproïque *n*	Heptyl. *n*	Caprylique *n*	Butyr. iso	Valérique iso
Sans correction de l'ionisation.	1,254	1,924	2,698	3,92	5,7	6,8	2,80	3,539
Avec correction de l'ionisation.	1,268	1,935	2,708				2,82	3,573
Approximation.	±0,002	±0,002	±0,005	±0,01	±0,1	±0,2	±0,01	±0,005

Pour les acides propionique, butyrique *n.*, valérique *n* et *iso*, ces constantes ont été également déterminées sous différentes pressions.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 21 OCTOBRE 1933.

Présidence de M. BOURION, *président.*

M. MALAPRADE communique ce qui suit :

Nous avons montré en 1928 (*Bull. Soc. Chim.*, t. **43**, p. 683; 1928) que l'*acide periodique* réagit en milieu dilué sur les *polyalcools* suivant la réaction :

$$\text{(I)}\qquad CH^2OH.(CHOH)^n.CH^2OH + (n+1)IO^4H \rightarrow 2HCHO + nHCOOH + (n+1)IO^3H + H^2O$$

Généralisation de la réaction. — MM. Fleury et Lange ont publié sur ce sujet trois mémoires (*J. Pharm. Chim.* [8], 1933, t. **17**, p. 200, 313, 409) dans lesquels :

1° Ils confirment la réaction I;

2° Ils établissent les équations de réaction entre l'acide periodique en excès et les polyalcools suivants : inositol, acides tartrique, saccharique, gluconique, glucoses et dioxyacétone;

3° Ils montrent enfin que les alcools méthylique, éthylique, la pentaérythrite, les acides-alcools glycolique, malique, citrique, sont sans action sur l'acide periodique.

Ils en concluent que tous les corps ayant deux fonctions alcool en position α réduisent l'acide periodique et remarquent que seule la fonction alcool primaire conduit au formol.

Réactions intermédiaires. — Pour le glycol et l'acide tartrique la réaction est la même quel que soit l'excès de chacun d'eux, ce qui implique bien une action simultanée de l'acide periodique sur les deux fonctions alcool contigües.

L'oxydation de la glycérine se fait en deux temps :

$$1°\quad CH^2OH.CHOH.CH^2OH + IO^4H \rightarrow CH^2OH.CHO + HCHO + IO^3H + H^2O$$

$$\text{puis}\quad 2°\quad CH^2OH.CHO + IO^4H \rightarrow HCHO + HCOOH + IO^3H$$

Ce résultat peut être étendu, avec confirmations expérimentales, à tous les polyalcools étudiés; leur oxydation a lieu par échelons, suivant les deux réactions générales :

$$1°\quad R.CHOH\ CHOH.R' + IO^4H \rightarrow R.CHO + R'.CHO + IO^3H + H^2O$$

$$2°\quad R''.CHOH.CHO + IO^4H \rightarrow R''.CHO + HCOOH + IO^3H$$

Action des periodates sur les polyalcools. — Le periodate monosodique IO^6NaH^4 réagit comme l'acide periodique. Le periodate bipotassique $IO^6K^2H^3$, neutre à la thymol-phtaléine (p_H 9,5) réagit très lentement snr les polyalcools de C^2 à C^6, et rapidement sur le glucose et les tartrates neutres; la réaction est, pour ces deux composés, la même qu'en milieu acide.

Des mesures colorimétriques de p_H montrent qu'à côté de son action oxydante, $IO^6K^2H^3$ réagit sur les polyalcools à la manière

de l'acide borique, en donnant des combinaisons d'addition où la force de la deuxième fonction acide du periodate est accrue.

Applications analytiques. — On peut, en employant IO^6NaH^4, doser acidimétriquement la glycérine, et doser acidimétriquement $IO^6K^2H^3$ (en présence d'une quantité quelconque d'iodate) par un tartrate alcalin neutre, ou inversement doser le tartrate par le periodate.

Modification au dosage des aldéhydes par SO^3NaH. — Nous avons vérifié qu'on peut titrer directement l'excès de bisulfite par l'iodate de potassium en milieu acide acétique.

Vitesse de réaction des magnésiens sur les éthers-sels.

M. Barbier expose, en son nom et au nom de M. Vavon, les résultats obtenus dans une étude de la vitesse de réaction des magnésiens sur les éthers-sels. On suit la réaction en titrant l'éther-sel restant.

La vitesse diminue : 1° quand augmente le poids moléculaire de l'alcool : les temps pour un même 0/0 sont entre eux comme 1 : 1,8 : 2,3 pour les benzoates de méthyle, d'éthyle, de propyle sur C^2H^5MgBr; 2° elle diminue quand l'alcool devient plus ramifié au voisinage de la fonction : temps comme 1 et 20 pour les benzoates de dipropyl- et de diisopropylcarbinols, 1 et 1,8 pour les benzoates de menthyle (*trans*) et de néo-menthyle (*cis*); elle diminue des alcools primaires aux secondaires, puis de ceux-ci aux tertiaires : temps comme 1 : 4,5 : 30 pour les benzoates de butyle primaire, secondaire et tertiaire.

Quand on fait des substitutions dans le noyau de l'acide benzoïque, la réaction est d'autant plus rapide que l'acide est plus fort; quand le substituant est en ortho, il peut y avoir opposition entre les deux facteurs polaire et stérique. Temps :

Benzoate d'éthyle	1	*o*-bromo	5,6
o-méthyl	37	*o*-iodo	19
o-chloro	1,2	α-naphtoate	22

L'*o*-méthoxybenzoate d'éthyle donne avec C^2H^5MgBr des vitesses trop grandes pour qu'on puisse les mesurer; avec C^6H^5MgBr il agit 16 fois plus vite que le benzoate. Cet effet de OCH^3 ne se fait sentir qu'en ortho; peut-être faut-il le rattacher à la formation rapide d'un produit d'addition de RMgX sur OCH^3 qui maintiendrait le magnésium dans une position voisine de la fonction éther-sel et faciliterait ainsi la réaction.

Vitesse de réaction de quelques éthers-sels isomères.

M. Thiébaut donne les résultats d'un travail fait en collaboration avec M. Vavon, travail qui est la suite du précédent. Le benzoate du méthylbutylcarbinol agit 5 à 6 fois plus vite que celui du méthylpseudobutylcarbinol (sur C^2H^5MgBr); le valérate d'éthyle 28 fois plus vite que le triméthylacétate d'éthyle sur C^6H^5MgBr Les vitesses de saponification par la soude varient dans le même sens, mais les différences sont encore plus accentuées : le rapport

des vitesses étant de 11 pour les benzoates, 54 pour les valérates, à 39° dans l'alcool à 75 0/0.

Quelques dérivés α substitués de la cyclopentanone et du cyclopentanol.

M. Horeau expose ce qui suit :

MM. Vavon et Horeau ont étudié la préparation des dérivés α substitués du cyclopentanone α carbonate d'éthyle par action des hologénures sur le dérivé sodé. La vitesse de réaction dépend de l'halogène et du radical : les vitesses des chlorures, bromures, iodures sont respectivement comme 1 : 30 : 120. La vitesse diminue quand le poids du radical augmente : les vitesses des iodures de méthyle, éthyle, propyle sont comme 200 : 15 : 12. Une double liaison en α augmente beaucoup la vitesse (cas du benzyle, de l'allyle), le bromure d'allyle se condense 80 fois plus vite que le bromure de propyle.

L'α-éthylcyclopentanone a été préparée par la condensation précédente suivie d'une ouverture du cycle donnant l'acide α-éthyladipique, celui-ci a été transformé en cétone par chauffage en présence d'un peu de baryte.

L'hydrogénation de cette cétone par le noir de platine donne un mélange d'éthylcyclopentanols riche en *cis*; en employant le sodium et l'alcool on a un mélange riche en *trans*.

Les 2 alcools ont été purifiés par leur phtalate acide :

Phtalate *cis* F. 92-93°	Phtalate *trans* F. 55°
Phényluréthane *cis* F. 80°	Phényluréthane *trans* F. 73-74°

L'alcool *cis* se déshydrate beaucoup plus vite que le *trans* en présence de SO^4H^2 dilué dans l'oxyde de butyle.

Le phtalate *trans* se saponifie environ 4 fois plus vite que le *cis*, à 39° dans l'eau.

Sur la verbénone et les verbénols.

M. Kahneman donne les résultats de recherches faites sur la verbénone en collaboration avec M. Vavon. On prépare la verbénone en oxydant le pinène d'Alep par l'acide chromique en milieu acétique. Elle a comme constantes : Eb_{15} : 101-102°, $[\alpha] = +255°$. Oxime F. 114-115°, $[\alpha] = +74,15°$.

L'hydrogénation au noir de platine transforme la verbénone en verbanone Eb_{15} : 104-105°, $[\alpha] = +68,80°$. Oxime Eb_{15} : 138-139°, $[\alpha] = -10,25°$.

La verbanone donne le verbanol *cis* quand on l'hydrogène par le noir de platine et le verbanol *trans* quand on emploie le sodium et l'alcool :

Verbanol *cis* F. 74-75°	$[\alpha] = + 5,15°$	Phtal. acide F. 142-143°	$[\alpha] = -27,30°$
— *trans* F. 69-70°	$[\alpha] = +11,70°$	— F. 163-164°	$[\alpha] = - 6,30°$

Le phtalate *cis* se saponifie deux fois plus lentement que le *trans*. Les pouvoirs rotatoires donnés ci-dessus ont été mesurés avec la raie jaune du mercure et, pour les solides, en solution à 10 0/0 dans l'alcool. Cette étude est continuée.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 111. — Equilibre thermique dans les systèmes binaires de la phénacétine, de l'urée, de l'éthyluréthane, de l'antipyrine, du menthol, du salol et de la quinine; par Konstanty HKYNAKOWSKI et Franciszek ADAMANIS.

(27.3.1933.)

On a appliqué l'analyse thermique à l'étude des équilibres des systèmes binaires formés des composants suivants : menthol, éthyluréthane, salol, antipyrine, quinine, phénacétine, urée.

Les mesures ont été faites au moyen d'un bain d'air muni de parois doubles, séparées par une couche d'amiante. L'intérieur pouvait être observé à l'aide de deux petites fenêtres spécialement aménagées. Un thermomètre calibré servait à mesurer la température à 0°,1 C près, le temps étant mesuré avec un chronomètre à 0,1 sec près. Les courbes d'équilibre ont été déduites des mesures du temps de solidification.

Les systèmes étudiés appartiennent aux types suivants :

I. Les 2 composants ne donnent une solution qu'à l'état liquide :

a) Systèmes ayant un point entectique.

1° Menthol-salol. F. : 28°,5, 54 0/0 mol. de menthol (tabl. I, *fig*. 1). Selon Bellucci (1) 28°, 55 0/0 mol.;

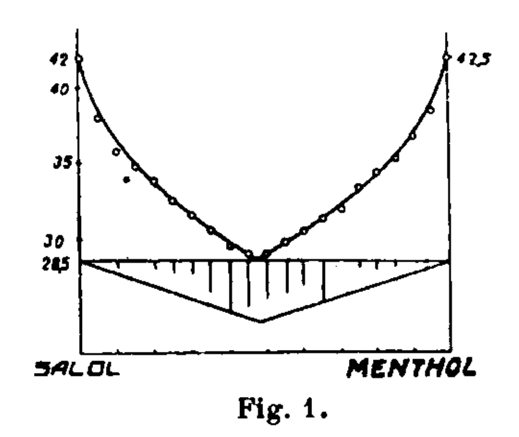


Fig. 1.

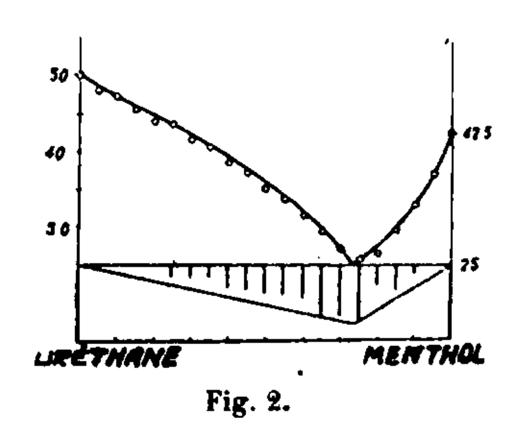


Fig. 2.

2° Menthol-éthyluréthane. F. : 25°,0, 57,9 0/0 mol. de mentho (tabl. II, *fig*. 2);

3° Menthol-antipyrine. F. : 33°,0, 83,7 0/0 mol. de menthol (tabl. III, *fig*. 3). A. Angeletti (2) a trouvé 33°, 18,9 0/0 mol. de menthol;

(1) Bellucci, *Atti Accad. Lincei*, 1912, t. 21, p. 613.
(2) A. Angeletti, *Chem. Zentralbl.*, 1928, I, p. 2845.

4° Menthol-phénacétine. F. : 40°,0, 97,2 0/0 mol. de menthol (tabl. IV, *fig*. 4);

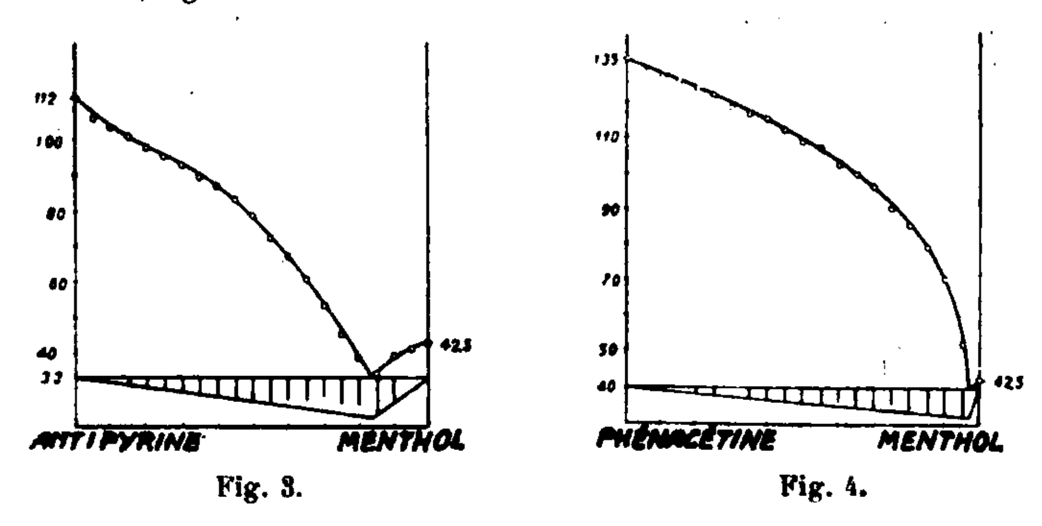


Fig. 3. Fig. 4.

5° Menthol-quinine. F. : 28°,0, 88,0 0/0 mol. de menthol (tabl. V, *fig*. 5);

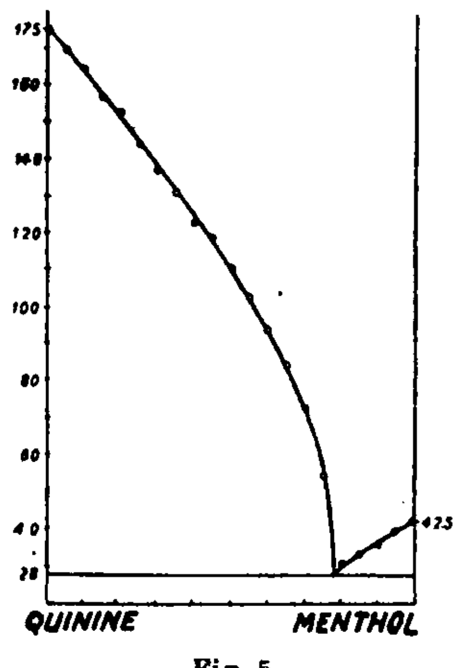


Fig. 5.

6° Ethyluréthane-salol. F. : 30°,0, 42,5 0/0 mol. d'éthyluréthane (tabl. VI, *fig*. 6). D'après Bellucci (1) 29°, 14 0/0 mol. d'éthyluréthane;

7° Ethyluréthane-antipyrine. F. : 32°,0, 76,8 0/0 mol. d'éthyluréthane (tabl. VII, *fig*. 7);

8° Ethyluréthane-phénacétine. F. : 44°,5, 94,8 0/0 d'éthyluréthane (tabl. VIII, *fig*. 8);

9° Ethyluréthane-quinine. F. : 43°,0, 93,2 0/0 mol. d'éthyluréthane (tabl. IX, *fig*. 9);

10° Salol-phénacétine. F. : 40°,0, 97,6 0/0 mol. de salol (tabl. X,

fig. 10). Selon E. Quercigh et G. W. Cavagnari (*l. c.*) 37°,5, 96 0/0 mol.;

11° Salol-antipyrine. F. : 33°,0, 82,1 0/0 mol. de saloi (tabl. XI,

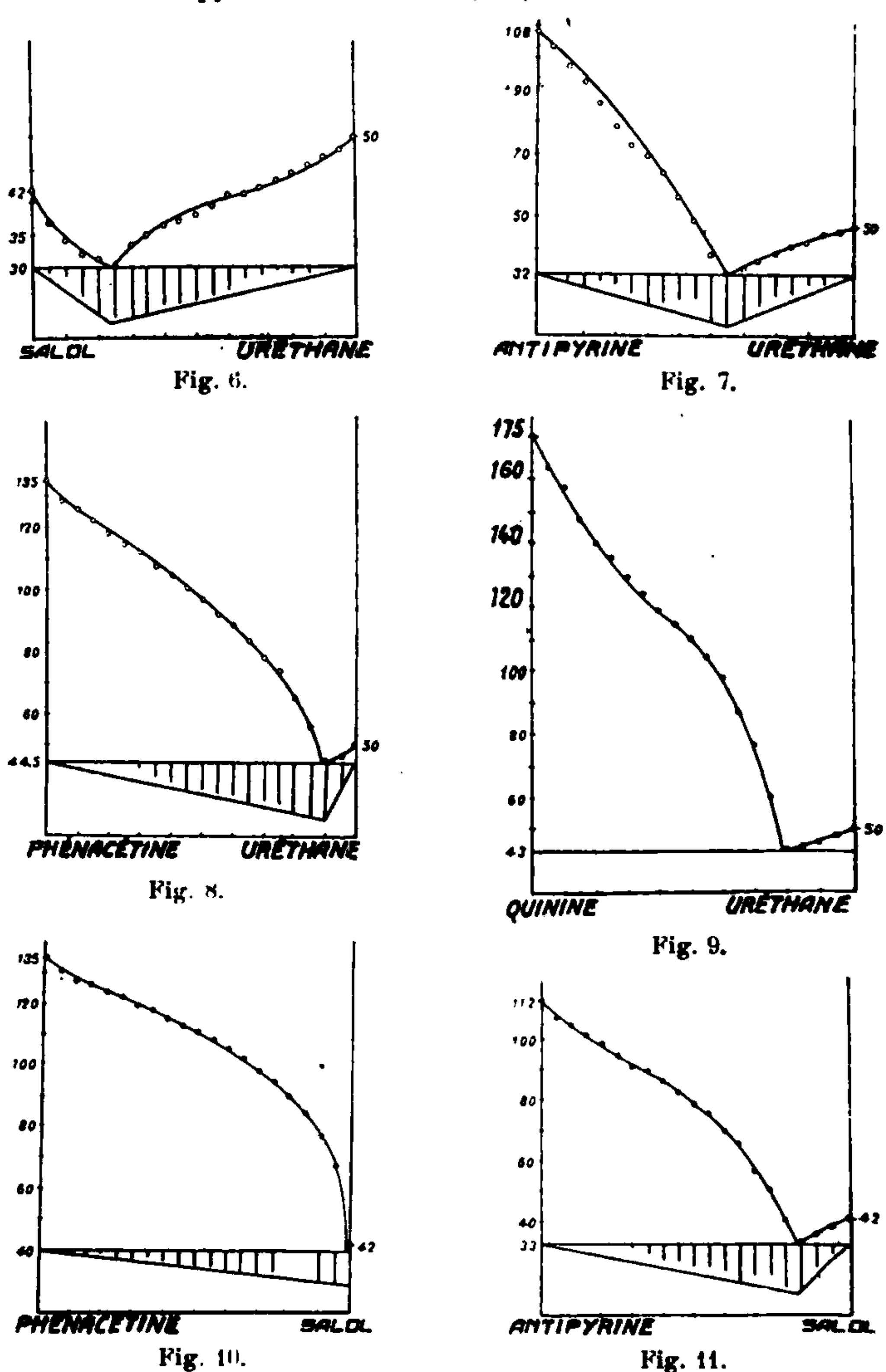


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

fig. 11). D'après Bellucci (1) 30°, 83 0/0 mol. E. Quercigh et G. Wautrain Cavagnari (3) ont trouvé 31°,5, 83,5 0/0 mol.;

(3) E. Quercigh et G. W. Cavagnari, *Chem. Zentrolbl.*, 1913, I, p. 560

12° Antipyrine-urée. F. : 87°,0, 45,7 0/0 mol. d'antipyrine (tabl. XII, *fig*. 12);

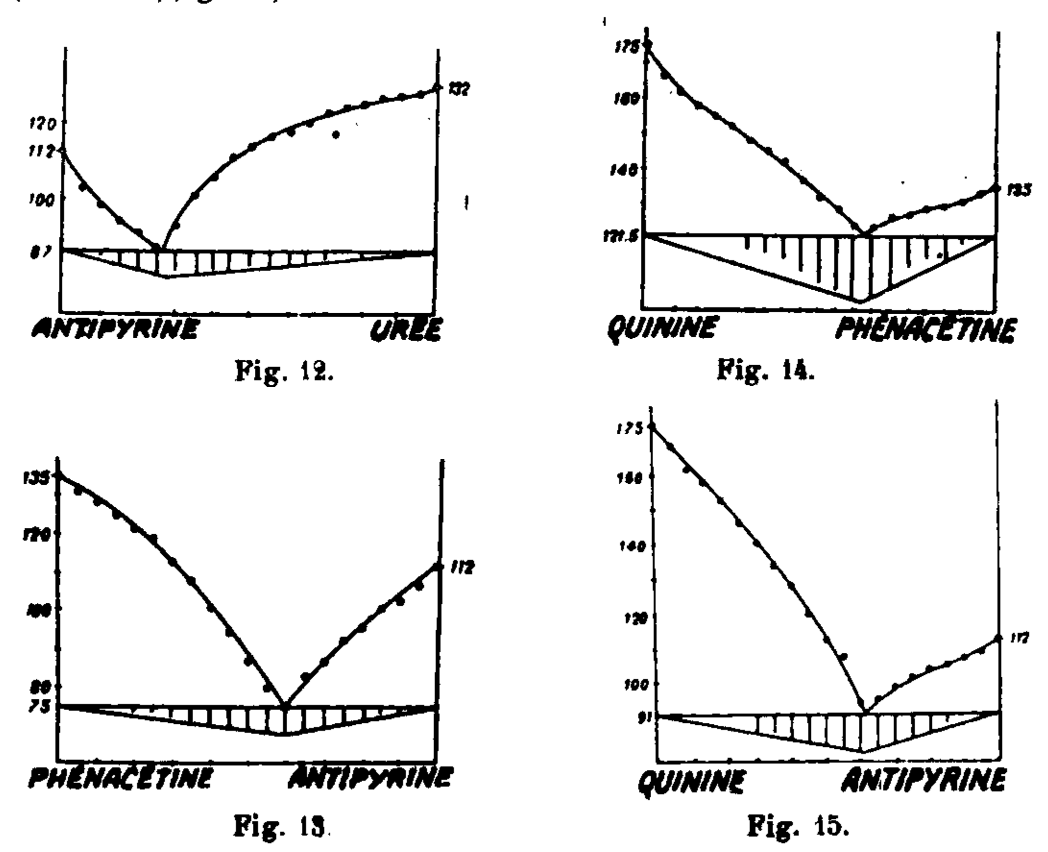


Fig. 12.

Fig. 14.

Fig. 13.

Fig. 15.

13° Antipyrine-phénacétine. F. : 75°,0, 58,8 0/0 mol. d'antipyrine (tabl. XIII, *fig*. 13);

14° Quinine-phénacétine. F. : 121°,5, 24,9 0/0 mol. de quinine (tabl. XIV, *fig*. 14);

15° Antipyrine-quinine. F. : 91°,0, 72,9 0/0 mol. d'antipyrine (tabl. XV, *fig*. 15);

b) Systèmes donnant une combinaison avec point de transformation :

16° Ethyluréthane-urée. Le point de transformation se trouve à

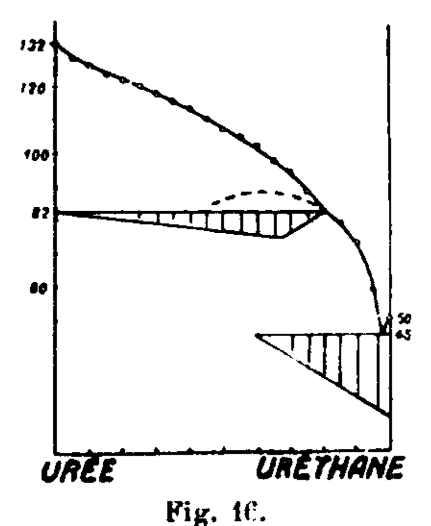


Fig. 16.

82°,0 avec une concentration de 73,0 0/0 mol. d'éthyluréthane. La combinaison est équimoléculaire. F. : 45°,0, 97,2 0/0 mol. d'éthyluréthane (tabl. XVI, *fig.* 16).

II. Les 2 composants ne donnent de solution ni à l'état solide, ni à l'état liquide : nous avons rencontré les cas suivants :

a) Non-miscibilité à l'état liquide :

17° Salol-urée (*fig.* 17);

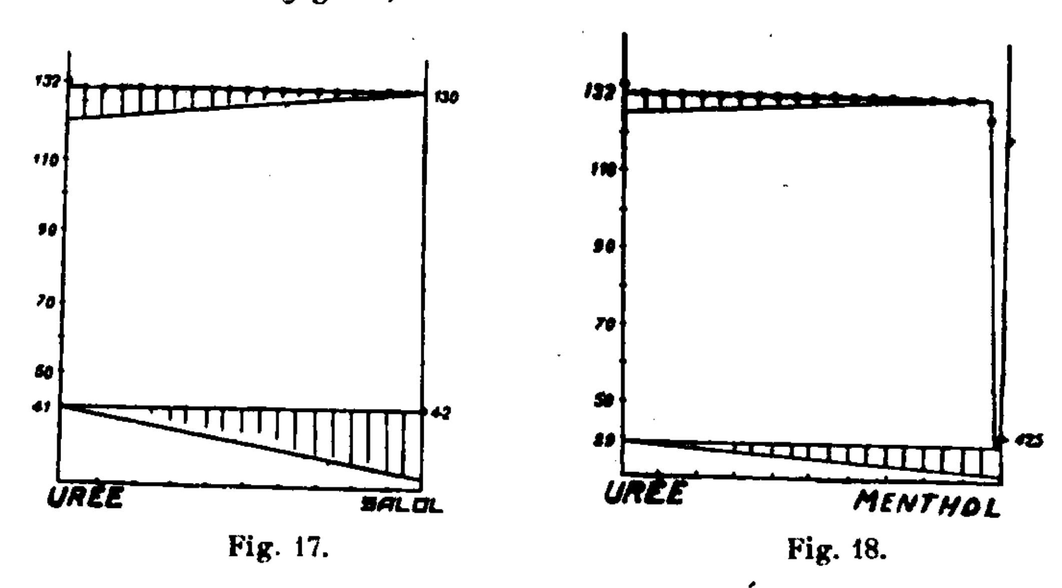


Fig. 17. Fig. 18.

18° Quinine-urée.

b) Non-miscibilité partielle :

19° Menthol-urée. Domaine de non-miscibilité 0-87,0 0/0 mol. de menthol (*fig.* 18);

20° Phénacétine-urée. Domaine de non-miscibilité 3,7-65,8 0/0 mol. de phénacétine. F. : 121°,8, 69,5 0/0 mol. de phénacétine (tabl. XVII, *fig.* 19).

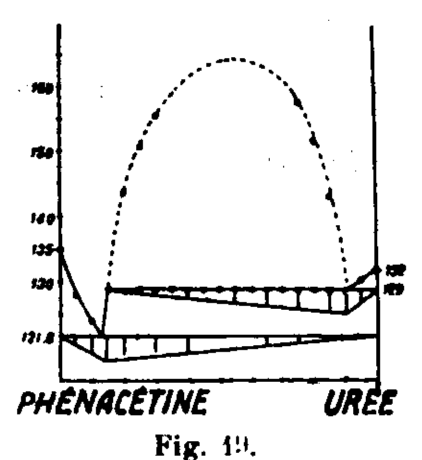


Fig. 19.

Enfin l'analyse thermique du système quinine-salol n'a pas donné de résultats, par suite de la formation d'une masse incristallisable.

En vue de déterminer la structure des systèmes présentant un point eutectique, nous les avons étudiés au point de vue optique au microscope (nicols croisés) : on a pu distinguer 2 types de systèmes.

Tableau I.

Menthol-salol

0/0 mol. menthol	*t* (5)
6,6	38,0°
13,2	35,8
19,4	34,8
25,5	33,8
31,3	32,5
36,9	31,5
42,4	30,5
47,7	29,5
52,8	29,0
57,7	29,0
62,5	29,8
67,2	30,5
71,7	31,2
76,1	32,0
80,4	33,5
84,5	34,5
88,6	35,5
92,5	37,0
96,3	38,8

Tableau II.

Menthol-éthyluréthane

0/0 mol. menthol	*t*
2,9	48,0°
5,0	47,5
9,1	45,5
12,4	44,0
15,9	43,5
19,6	41,5
23,4	40,5
27,5	38,5
31,8	37,2
36,3	35,0
41,0	33,8
46,0	31,5
51,4	29,5
57,0	27,2
63,0	25,8
69,5	26,5
76,3	29,8
83,7	33,0
91,5	37,0

Tableau III.

Antipyrine-menthol

0/0 mol. menthol	*t*
6,0	106,0°
11,8	104,0
17,5	101,5
23,1	99,0
28,6	95,5
34,0	93,5
39,4	89,2
44,5	87,0
49,6	83,0
54,6	79,0
59,5	72,5
64,4	68,0
69,1	61,5
73,8	53,5
78,3	45,5
82,8	39,5
87,2	35,0
91,6	39,5
95,8	41,0

(5) *t* désigne la température de cristallisation commençante.

Tableau IV.

Menthol-phénacétine

0/0 mol. menthol	*t*
5,7	129,0°
11,3	127,5
16,8	126,0
22,3	124,0
27,6	122,0
32,9	118,5
38,2	116,5
43,3	115,0
48,4	112,0
53,4	108,5
58,4	107,0
63,2	102,0
68,0	99,5
72,8	96,0
77,5	90,0
82,1	85,0
86,7	79,5
91,2	70,5
95,6	52,0

Tableau V.

Menthol-quinine

0/0 mol. menthol	*t*
9,5	169,5°
18,1	164,2
26,8	156,8
34,2	152,5
40,9	144,0
47,1	137,0
52,8	130,5
58,1	122,8
64,8	118,8
69,4	110,5
71,7	102,8
75,7	94,0
80,0	84,2
82,9	72,8
87,2	54,5
89,3	30,5
92,2	33,0
94,9	36,0
97,5	39,5

Tableau VI.

Ethyluréthane-salol

0/0 mol. éthyluréthane	*t*
11,2	36,8
21,1	34,2
29,8	32,0
37,5	31,2
44,5	30,2
50,7	33,5
56,4	35,0
61,6	36,5
66,3	37,0
70,6	38,0
74,6	39,5
78,3	41,0
81,7	41,2
84,9	42,2
87,8	43,2
90,6	44,5
93,2	45,8
95,6	47,0
97,9	48,0

Tableau VII.

Ethyluréthane-antipyrine

0/0 mol. éthyluréthane	*t*
10,0	103,5°
19,1	97,5
27,4	92,5
34,9	85,5
41,4	78,5
47,6	72,5
53,3	69,0
58,6	64,0
63,6	56,6
68,1	49,0
72,3	38,5
76,3	32,0
79,7	34,0
83,2	36,5
86,5	39,0
89,5	41,0
92,3	42,5
95,0	45,0
97,6	46,0

Tableau VIII.

Ethyluréthane-phénacétine

0/0 mol. éthyluréthane	*t*
9,6	128,2°
18,3	125,5
26,3	122,0
33,5	118,0
40,2	114,5
46,4	112,0
52,1	107,2
57,4	104,2
62,3	100,5
66,9	97,0
71,1	92,0
75,2	88,5
78,9	83,5
82,5	78,0
85,8	74,0
89,0	65,0
92,0	56,0
94,8	44,5
97,5	46,5

Tableau IX.

Ethyluréthane-quinine

0/0 mol. éthyluréthane	*t*
15,7	164,0°
28,2	158,0
38,4	147,8
46,3	140,0
54,0	135,5
60,0	129,5
66,5	124,0
71,1	119,0
75,2	114,8
78,7	110,0
81,8	104,5
84,7	98,0
87,3	87,0
89,6	76,5
91,7	60,0
93,6	43,5
95,4	44,5
97,0	45,5
98,6	48,0

Tableau X.

Salol-phénacétine

0/0 mol. salol	t
4,2	130,5°
8,5	127,5
12,9	126,0
17,3	123,5
21,9	121,8
26,5	119,2
31,1	117,5
35,9	114,8
40,7	112,5
45,6	110,5
50,6	108,0
55,7	105,0
60,9	101,8
66,2	98,0
71,6	94,5
77,1	90,0
82,6	84,5
88,3	77,5
94,1	67,5

Tableau XI.

Salol-antipyrine

0/0 mol. salol	t
4,4	107,0°
8,9	104,5
13,5	101,0
18,1	98,0
22,7	94,2
27,4	91,0
32,2	89,5
37,0	86,0
41,9	82,5
46,8	78,5
51,8	75,5
56,9	70,0
62,1	66,0
67,2	57,0
72,5	51,0
77,9	41,0
83,3	34,0
88,8	36,5
94,3	39,0

Tableau XII.

Antipyrine-urée

0/0 mol antipyrine	t
1,7	129,0°
3,5	128,2
5,4	127,8
7,5	126,0
9,7	125,0
12,2	123,5
14,9	120,8
17,8	118,5
21,0	117,0
24,5	114,5
28,4	111,5
32,7	106,2
37,6	101,2
43,1	93,5
49,3	88,0
56,4	91,5
64,7	94,5
74,4	99,2
86,1	103,0

Tableau XIII.

Antipyrine-phénacétine

0/0 mol. antipyrine	t
4,8	131,0°
9,6	128,5
14,4	125,0
19,2	121,2
24,1	119,0
28,9	113,0
33,9	108,0
38,8	101,0
43,8	94,5
48,7	87,0
53,8	80,0
58,8	76,0
63,9	83,0
69,0	87,0
74,0	92,5
79,2	96,0
84,3	101,0
89,6	103,0
94,7	107,0

Tableau XIV.

Quinine-phénacétine

0/0 mol. quinine	t
2,8	133,5°
5,8	131,0
9,1	130,0
12,1	129,0
15,6	128,0
19,1	126,8
22,9	123,5
26,9	124,0
31,1	128,5
35,6	132,0
40,3	137,0
45,3	142,0
50,6	144,5
56,3	148,0
62,3	151,0
68,9	155,0
75,8	158,0
83,3	163,0
91,3	166,0

Tableau XV.

Antipyrine-quinine

0/0 mol. antipyrine	t
8,3	168,2°
16,1	161,5
23,3	158,0
30,1	152,5
36,5	146,0
42,5	140,0
48,0	133,5
53,5	127,8
58,5	120,0
63,3	111,2
67,8	107,2
72,1	94,2
76,2	95,2
80,1	99,0
83,8	101,8
87,3	103,5
90,7	105,0
93,9	107,0
97,0	108,8

Tableau XVI.

Ethyluréthane-urée

0/0 mol. éthyluréthane	t
3,7	128,0°
7,6	126,0
11,5	123,5
15,5	121,8
19,7	120,0
24,0	117,0
28,4	115,2
32,9	113,0
37,6	110,0
42,4	107,0
47,3	104,2
52,5	102,0
57,7	97,5
63,2	94,0
68,8	88,0
74,6	82,0
80,7	79,0
86,9	73,0
93,3	59,0

Tableau XVII.

Phénacétine-urée

0/0 mol. phénacétine	t
1,8	130,5°
3,6	129,0
5,7	129,0
7,8	129,0
10,2	129,0
12,7	129,0
15,5	129,0
18,5	129,0
21,8	129,0
25,4	129,0
29,4	129,0
33,8	129,0
38,7	129,0
44,3	129,0
50,5	129,0
57,6	129,0
65,8	129,0
75,4	124,0
86,6	128,0

Le tableau suivant résume les résultats des mesures :

Système		Temp. de l'eutectique	Compos. mol. 0/0 1er composant	Remarques
Menthol-	Salol	28,5°	54,8	
	Ethyluréthane	25,0	57,9	
	Antipyrine	33,0	83,7	
	Urée	—	—	non-miscib. 0-87,0 0/0 mol. menthol
	Phénacétine	40,0	97,2	
	Quinine	28,0	88,0	
Ethyluréthane-	Salol	30,0	42,5	
	Antipyrine	32,0	76,8	
	Phénacétine	41.5	94,8	
	Quinine	43,0	93,2	point de transformat. 82,0° 73,0 0/0 mol. éthyluréthane
	Urée	45,0	97,2	
Antipyrine-	Urée	87,0	46,7	
	Phénacétine	75,0	58,8	
	Quinine	91,0	72,9	
Salol-	Antipyrine	33,0	82,1	
	Phénacétine	40,0	97,6	
	Urée	—	—	non-miscibilit. totale
	Quinine	format. de masse incristall.		
Phénacétine-	Urée	121,8°	69,5	non-misc. 3,7-65,8 0/0 mol. phénac.
Quinine-	Phénacétine	121,5	24,9	
	Urée	—	—	non-miscibilit. totale

Le premier présente 2 sortes de cristaux juxtaposés. La nature des cristaux peut être déterminée au microscope au moyen des propriétés optiques, connues, des composants.

Le second type présente des cristaux « tordus » (gedrillte Kristalle). Leur formation, d'après F. Bernauer (4) est conditionnée par des corps étrangers, en présence desquels les cristaux se subdivisent. Dans notre cas, la formation de ces cristaux confirme l'hypothèse selon laquelle les systèmes eutectiques seraient des juxtapositions de cristaux.

Nous avons vérifié ce fait par des méthodes cryoscopiques. Dans tous les cas, le poids moléculaire du système eutectique a été trouvé égal à la somme des poids moléculaires des composants.

Conclusions.

On a appliqué l'analyse thermique à l'étude de tous les systèmes binaires des composants suivants : menthol, éthyluréthane, salol, antipyrine, quinine, phénacétine, urée. Les mesures ont été faites au moyen d'un bain d'air muni de parois doubles séparées par une couche d'amiante. L'intérieur était observé à travers 2 petites fenêtres. La température était mesurée avec un thermomètre calibré ± 0°,1 C, le temps à des intervalles de 15 sec. On a déterminé la température de solidification de tous les systèmes, en fonction de la composition du système. On a aussi trouvé les températures des eutectiques et les compositions correspondant à ces températures.

(Université de Poznan, Institut de Chimie pharmaceutique.)

(4) F. Bernauer, *Gedrillte Kristalle*, Berlin, 1929.

N° 112. — Nouvelles recherches sur la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium; par Victor LOMBARD et Charles EICHNER.

(16.6.1933.)

Ce mémoire fait suite à celui des mêmes auteurs paru au *Bulletin* de la Société chimique 1932, t. 51, p. 1462-1486. Il comprend 3 parties :

1re *partie. Influence de la pression P.* Les auteurs ont fait des essais en vue de déterminer : 1° la loi de la diffusion dans le vide ; 2° celle de la diffusion dans une enceinte contenant de l'hydrogène sous une pression $p < P$.

Par perfectionnement du mode opératoire et en faisant varier P entre quelques mm. de Hg et 26 kg, ils ont trouvé des lois de formes : $D = KP^{0,5}$ et $D_{P-p} = K(P^{0,5} - p^{0,5})$.

La loi de la pression est donc la même dans le cas du palladium que dans le cas des autres métaux étudiés.

2° et 3° parties. Influence de la température et de l'état de pureté du métal. Les auteurs ont observé, aux diverses températures, des vitesses de diffusion inversement proportionnelles aux épaisseurs des lames expérimentées quand ces lames provenaient d'un même lingot, mais non dans le cas contraire. L'état de pureté du métal a donc une grande influence sur son pouvoir diffusant.

Les résultats expérimentaux d'essais effectués avec des lames de : 0,099, 0,097 et 1,027 mm. d'épaisseur (palladium *b*) (entre 380° et 612°) comme ceux obtenus entre 200° et 600° avec les lames de 0,199, 0,105 et 0,051 mm. provenant d'un autre lingot (palladium *a*) — résultats publiés dans le précédent mémoire — s'expriment entre les limites de température des essais ($t < 600°$) par une formule numérique de la forme $D_{SN} = K\,10^{\alpha t}$ (*).

Ceux obtenus avec la lame 0,307 mm. issue d'un 3° lingot (palladium *c*) faits entre 350° et 850° exigent deux expressions numériques de la forme ci-dessus. Par contre ils sont exprimés d'une façon très satisfaisante par la form. de Richardson $D_{SN} = AT^{1/2}e^{-\frac{B}{T}}$.

(*) D^{SN} (débit spécifique normal) = (cm³ de gaz qui traversent une surface de 1 cm² d'une lame de 1 mm. d'épaisseur.

Observation : 1° Les lames qui ont servi aux essais étaient en métal du commerce et ont toutes été amenées à leur état de « diffusion maxima » avant toute mesure comme pour les études antérieures.

Introduction.

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, t. **51**, p. 1462-1486 ; 1932) nous avons exposé les résultats de recherches sur la perméabilité du palladium à l'hydrogène, faites avec des lames de 0,314 ; 0,199 ; 0,105 et 0,051 mm. d'épaisseur.

Le phénomène de la diffusion s'étant révélé bien plus complexe avec le palladium qu'avec les autres métaux étudiés antérieurement par l'un de nous (nickel, fer, platine), nous avons procédé à de nouveaux essais, faisant de nombreuses déterminations avec

neuf lames de palladium du commerce (5 lames de 0,0435 mm., 1 de 0,099 mm., 1 de 0,097 mm., 1 de 1,027 mm., 1 de 0,307 mm.

Pour ces recherches nous avons utilisé le dispositif décrit dans notre précédent mémoire (p. 1464, *fig*. 1 et 2) en y ajoutant, selon le but poursuivi et les besoins, certains organes que nous décrirons quand ce sera utile.

Ici nous signalerons seulement les deux modifications suivantes :

1° Etant donnée l'influence de la vitesse du courant d'alimentation sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium — influence que nous avons signalée dans notre précédent mémoire — nous avons intercalé dans la canalisation d'arrivée de l'hydrogène, après les tubes desséchants d_5 (*fig*. 2, *Bull. Soc. Chim.*, t. **51**, p. 1467) un indicateur de Venturi construit d'après les indications d'Erlich (1), où le gaz traverse un tube capillaire dont les deux extrémités communiquent avec les deux branches d'un manomètre différentiel à huile de vaseline (2).

2° D'autre part nous avons établi une dérivation de notre canalisation permettant d'amener l'hydrogène purifié et desséché dans la chambre de diffusion sans passer par le réservoir R.

Dans le présent mémoire, nous rendons compte de nos recherches concernant l'influence de la pression du gaz et de la température de la paroi diffusante et, comparant les résultats obtenus avec ceux des essais antérieurs, nous montrons que la perméabilité du palladium à l'hydrogène est fortement influencée par la pureté du métal.

Plus tard nous publierons les résultats d'autres observations, dont nous essayons de préciser certaines par des expériences en cours.

Avant d'entrer dans le sujet proprement dit, nous croyons devoir rappeler que nos recherches avec les lames de 0,314 ; 0,199 ; 0,105 et 0,051 mm. d'épaisseur nous avaient montré qu'une paroi de palladium n'acquiert sa perméabilité maxima à l'hydrogène — ce que nous avons appelé « sa perméabilité normale » — qu'après avoir subi une certaine modification de structure laquelle se produirait lentement ou peut-être pas du tout, nous a-t-il semblé, aux basses températures, mais assez rapidement au-dessus de 500°C en présence d'hydrogène.

Nos essais avec les lames de 0,0435 mm. nous ont confirmé dans cette opinion.

C'est pourquoi toutes les lames utilisées pour les essais, dont il sera question ici, ont été chauffées, après leur mise en place dans l'appareil et avant toute mesure, deux ou trois jours dans de l'hydrogène électrolytique, ni purifié, ni desséché, circulant dans la « chambre à gaz » et « la chambre de diffusion ».

(1) J. Ehlich, *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, 1920, t. **2**, p. 289-297.

(2) En fait nous avons construit notre indicateur de Venturi avec trois tubes capillaires de diamètres et de longueurs différentes, isolables par des robinets, de façon à pouvoir apprécier avec une précision suffisante des vitesses de courant d'alimentation très différentes.

Ce traitement s'est montré favorable. En effet, avec chacune de nos lames, la vitesse de diffusion, dès les premières mesures, a été trouvée sensiblement égale à celle que faisait prévoir la courbe dite « des débits spécifiques normaux » de notre précédent mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, t. **54**, *fig.* 11^b, p. 1485) et a pris ensuite des valeurs largement supérieures.

PREMIÈRE PARTIE. — RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DE LA PRESSION.

Les recherches pour déterminer l'influence de la pression sur la diffusion de l'hydrogène dans le vide à travers le palladium faites par les différents auteurs qui s'étaient intéressés à la question et par nous-mêmes avaient conduit à des résultats très discordants.

Tout ce qu'on pouvait en conclure c'était que la loi était de la forme :

$$D = KP^n \quad (\text{où } n \leqslant 1)$$

D'après Schmidt (3) et Holt (4)........................ $n = 1$
— Winkelmann (5)........................ $n = 0,7$
— nos premiers essais (lame 0,314 mm.)..... $n = 0,8$
— nos essais avec notre lame de 0,051...... $n = 0,62$

Par ailleurs, Richardson (6), par un examen critique du mémoire de Schmidt, a montré que les résultats de cet auteur, par suite du manque de précision des expériences et de l'écart trop faible des valeurs extrêmes entre lesquelles il avait fait varier la pression, prouvaient tout aussi bien la proportionnalité à la racine carrée qu'à la puissance 1 de la pression.

La question de la vraie valeur de n restait donc entière.

D'autre part, l'étude de la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium d'une enceinte le contenant sous une pression P dans une autre enceinte pleine du même gaz sous une pression p, plus petite que P, n'avait jamais été l'objet de recherches expérimentales.

Nous pensons par nos essais avoir résolu les deux questions.

§ 1. *Essais de diffusion dans le vide.*

Pour déterminer la valeur de n de la formule $D = KP^n$, nous avons fait des essais en faisant varier la pression de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » :

1° entre quelques millimètres de mercure et la pression atmosphérique (lames de 0,099 et 0,097 mm.).
2° entre quelques millimètres de mercure et des pressions très

(3) SCHMIDT, *Ann. Physik*, 1904, (4), t. **13**, p. 747.
(4) HOLT, *Proc. Roy. Soc. London*, 1914, sér. A, t. **91**, p. 148.
(5) WINKELMANN, *Ann. Physik*, 1901, (4), t. **6**, p. 101.
(6) RICHARDSON, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1906, t. **13**, p. 27.

supérieures à la pression atmosphérique (jusqu'à 26 kg). (Lame de 1,027 mm.).

A. *Essais en faisant varier la pression entre 760 mm. et quelques mm Hg.*

a) Lame de 0,099 mm. — Les essais avec cette lame ont été effectués au voisinage de 470° C.

Pendant toute la durée de la série de mesures, nous avons entretenu un courant rapide d'hydrogène purifié dans la « chambre à gaz ».

La dépression dans cette dernière a encore été obtenue au moyen d'une trompe à eau, aspirant à travers le réservoir R faisant volant comme lors de nos essais avec notre lame de 0,051 mm. Mais pour éviter les difficultés dues aux variations de pression dans la canalisation d'eau qui nous avaient autrefois fortement gênés, nous avons intercalé sur celle d'aspiration un régulateur de pression du modèle courant (tube en T dont la branche verticale courte traversait le bouchon d'une éprouvette de 1 mètre de long contenant du mercure dans lequel plonge à telle profondeur que l'on veut un tube effilé qui laisse entrer plus ou moins d'air dans la canalisation d'aspiration suivant la force de cette dernière).

Les résultats de nos mesures sont contenus dans le tableau 1 :

Tableau I.

Influence de la pression. — Lame de 0,099 mm.

Nos d'ordre des mesures	Températures (° C.)	Vitesses du courant d'alimentation (cm^3 : h.)	Pressions dans la « chambre à gaz » (mm. Hg.)	Vitesses de diffusion en	
				débits réduits	débits
1	482	400	775,7	333	450,6
2	d°	400	650,7	300,2	408
	d°	420	d°	296,5	403
3	474	975	523,7	264,3	360
4	474	975	417.4	227	309
	d°	875	d°	224	305
	d°	d°	d°	229	312
5	476	1130	372,7	217	295
	d°	1065	d°	217	295
	d°	975	d°	215	292
6	476	1040	307,5	195,8	266
	d°	d°	d°	195,8	266
7	474	1100	262,5	175,3	239
	d°	d°	d°	172,8	234
	d°	d°	d°	170,4	231
8	d°	925/1130	205,5	140,6	191
	d°	d°	d°	140,6	191
9	474	925/1130	52,5	72,8	99
	d°	d°	d°	74,1	101
10	474	1175	40,5	58,1	79
	d°	d°	d°	60,1	81,7
11	474	1175	104	104	141,5

La représentation graphique des « débits » trouvés en fonction des pressions nous a encore conduit à une courbe de la forme

$D = KP^n$ (*fig.* 1). Celle de leurs logarithmes en fonction des logarithmes des pressions nous a donné pour *n* la valeur 0,56 (*fig.* 1). Cette valeur de *n* est confirmée par le fait que les points représentatifs des « débits » en fonction de la puissance 0,56 des pressions correspondantes s'allignent le long d'une droite qui passe par l'origine (*fig.* 1), alors que la représentation graphique des mêmes

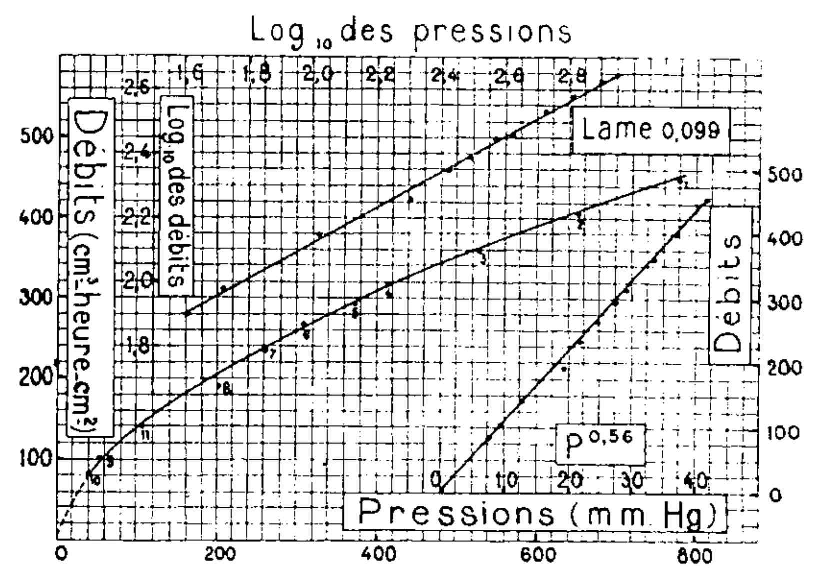


Fig. 1.

débits en fonction des puissances 0,5 et 0,6 des pressions déterminent des droites qu'on ne peut faire passer par l'origine qu'en en incurvant la partie inférieure du côté de l'axe des débits dans le premier cas et du côté opposé dans le second.

b) Lame de 0,097 mm. — Avec cette lame nous avons fait des déterminations au voisinage de 570° C en procédant exactement comme avec la précédente.

A la représentation graphique de nos résultats, qui se trouvent dans le tableau II, nous avons obtenu des courbes analogues à

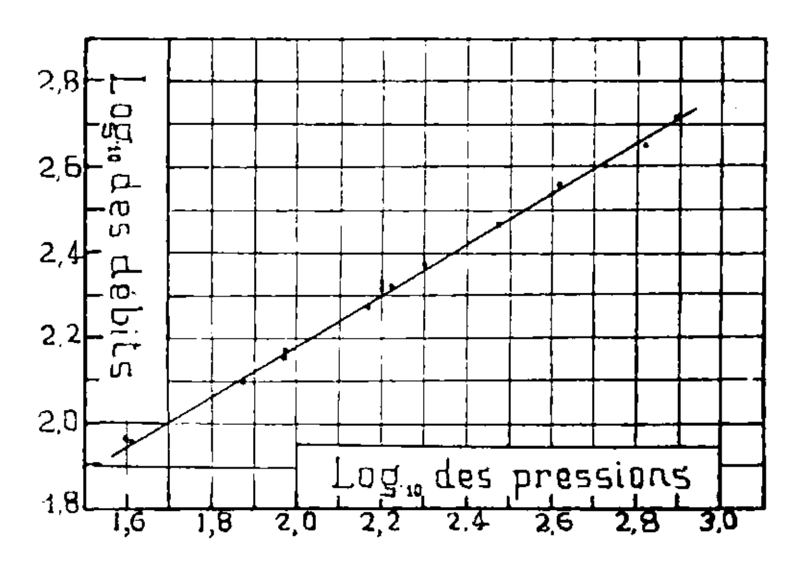


Fig. 2.

celles de la ligure 1, à cette différence près que la pente de la droite *log*. D = *f*(*log*. P) est comprise entre les valeurs extrêmes 0,58 et 0,59 (Moyenne 0,585) (*fig.* 2).

Ainsi la valeur trouvée pour *n* de la formule $D = KP^n$ est presque la moyenne arithmétique de celles déduites de nos essais avec les lames de 0,051 et 0,097 mm.

TABLEAU II.

Influence de la pression. — Lame de 0,097 mm. d'épaisseur. Température voisine de 507° C.

N°s d'ordre des mesures	Températures (° C.)	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » (mm. Hg.)	Débits (cm^3 : h. cm^2)	Vitesses du courant d'alimentation (cm^3 : h.)
1	510	772,5	512	1950
2	d°	d°	500	1750
3	509	651,5	447	2150/2200
			409	
4	d°	526,5	412	2200
			412	
			357	
5	507	416	358	2500
			357	
6	505	295	287,5	3500
			289	
7	505	298	287,5	3400
8	d°	182,2	237	4250
9	d°	174,8/175,5	218	d°
10	d°	172,5	215	d°
11	d°	172,3	211	4500
		171,8	211	d°
12	d°	158,7	211	d°
		158,5	214	d°
13	d°	144,2	194	d°
14	d°	143,2	187	d°
15	d°	93,3	142,7	d°
16	d°	94,3	149,5	d°
17	d°	74,2	125,7	d°
18	d°	72	124[illegible]	d°
19	d°	40,4	91,6	d°
20	d°	39,5	93,4	d°

c) EXAMEN CRITIQUE DES VALEURS DE *n* DÉDUITES DES MESURES AVEC LES LAMES DE 0,097 ET 0,099 MM. D'ÉPAISSEUR.

Etant donnée la décroissance des valeurs de *n* déduites de nos mesures au fur et à mesure du perfectionnement du mode opératoire (lame 0,317 mm. : 0,8 — lame 0,051 : 0,62 — lame 0,099 : 0,56), nous avions pensé trouver avec notre lame de 0,097 mm. la valeur 0,5 trouvée avec les autres métaux étudiés ou tout au moins un nombre s'en rapprochant encore plus que celui obtenu avec la lame de 0,099 mm.

On vient de voir qu'il n'en a rien été.

A l'examen critique de notre mode opératoire, nous avons pensé que l'écart entre les dernières valeurs trouvées et 0,5 pouvait avoir été dû au fait que dans nos calculs des « débits » nous avions

négligé la faible contre-pression de l'hydrogène dans la « chambre de diffusion ».

Pour nous rendre compte s'il en était ainsi nous avons fait les opérations suivantes :

1° Admettant que l'hydrogène diffuse à travers le palladium d'une enceinte où il est sous une pression P dans une autre enceinte pleine du même gaz sous une pression p suivant la loi $D_{(P-p)} = K[P^{0,5} - p^{0,5}]$ admise autrefois par Richardson et dont nous avons ultérieurement constaté l'exactitude comme on le verra plus loin, nous avons tracé la courbe représentant la variation du rapport : $\frac{D_{(P-p)}}{D_{(P-o)}}$, ($D_{(P-o)}$ étant la vitesse de diffusion dans le vide) en fonction du rapport $\frac{p}{P}$ des pressions du gaz sur les deux faces de la paroi diffusante ; cette courbe est reproduite plus loin (*fig.* 8) ;

2° Nous avons relevé les valeurs de la pression dans la chambre de diffusion au commencement et à la fin de chaque mesure avec nos lames de 0,097 et 0,099 mm. et nous avons calculé les valeurs des deux rapports correspondants :

$$\frac{p_i + p_f}{2P} \quad ; \quad \frac{p_f}{P}$$

$$\left(\begin{array}{l} p_f = \text{pression finale dans la « chambre de diffusion »} \\ p_i = \text{pression initiale} \quad — \quad — \quad — \\ P = \text{pression dans la « chambre à gaz »} \end{array} \right)$$

3° A l'aide de la courbe de la figure 8, nous avons calculé les valeurs de la diffusion dans le vide :

$$D'_{(P-o)} \qquad \text{et} \qquad D''_{(P-o)}$$

correspondant aux vitesses de diffusion observées $D_{(P-p)}$ en donnant successivement à p les valeurs :

$$\frac{p_i + p_f}{2} \qquad \text{et} \qquad p_f ;$$

4° Nous avons représenté graphiquement en fonction des logarithmes des pressions P dans la « chambre à gaz » les logarithmes des deux séries de valeurs $D'_{(P-o)}$ et $D''_{(P-o)}$, ce qui nous a donné des points allignés le long de deux droites non reproduites ici, de pentes n' et n'' respectives :

lame 0,099	$n' = 0,57$	(Valeurs extrêmes : 0,56 — 0,58)
	$n'' = 0,56$	(— 0,55 — 0,57)
lame 0,097	$n' = 0,568$	(— 0,565 — 0,572)
	$n'' = 0,56$	(— 0,55 — 0,57)

(7) RICHARDSON, *Phil. Mag.*, 1904, t. 7, p. 276 et t. 8, p. 1.

Discussion. — Si la vitesse de diffusion dans le vide est proportionnelle à la racine carrée de la pression et si notre mode opératoire n'avait pas comporté de cause systématique d'erreur, les valeurs n' et n'' auraient dû être approchées de 0,5, l'une par excès, l'autre par défaut.

Or elles sont égales trois à 0,56, l'autre à 0,57.

Malgré une si bonne concordance nos essais ne nous ont pas paru suffisamment concluants. C'est pourquoi nous avons entrepris une nouvelle série de mesures en faisant varier la pression entre des limites bien plus écartées que celles imposées par le dispositif utilisé jusqu'alors. Les résultats de cette série d'essais et la description du dispositif et du mode opératoire utilisés sont exposés dans le paragraphe suivant :

Tableau III.

Influence de la pression. — Lame de 0,099 mm.

Vitesses de diffusion dans le vide calculées en tenant compte de la contre-pression.

N° d'ordre des mesures	P (mm. Hg.)	D cm³ : h. cm²	p_i (mm. Hg.)	p_f (mm. Hg.)	$\frac{p_i + p_f}{2P}$	$D'_{(P-o)}$ cm³ : h. cm²	$\frac{p_f}{P}$	$D''_{(P-o)}$ cm³ : h. cm²
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	775,7	450,6	0,38	1,73	0,00135	457,4	0,00223	463
2	650,7	408	0,345	1,56	0,0015	415	0,0024	419,5
	d°	403	0,34	1,545	0,00155	410	0,0024	414,3
3	523,7	360	0,30	1,37	0,0016	366	0,0026	371
4	417,4	309	0,28	0,92	0,00143	313	0,0022	317,6
	d°	305	0,27	1,20	0,0018	310,8	0,0029	320,3
	d°	312	0,28	1,21	0,0018	318	0,0029	325
5	372,5	295	0,27	1,15	0,0019	301	0,0031	309
	d°	295	0,27	1,15	0,0019	301	0,0031	309
	d°	292	0,26	1,13	0,0019	297,6	0,003	306,5
6	307,5	266	0,27	1,045	0,0022	273,4	0,0034	279,5
7	262,5	239	0,235	0,95	0,0019	243,8	0,0036	251
	d°	234	0,25	0,95	0,0019	238,8	0,0036	244,7
	d°	231	0,95	1,64	0,0021	237,2	0,0062	247
8	205,5	191	0,225	0,795	0,0025	199,5	0,0039	202,5
	d°	191	0,795	1,365	0,0052	200,5	0,0053	202,5
9	52,5	99	0,135	0,43	0,00536	104	0,0082	107,9
	d°	101	0,43	0,73	0,011	111	0,014	112
10	40,5	79	0,115	0,35	0,0057	83	0,0086	86
	d°	81,7	0,35	0,59	0,0115	88,9	0,014	89,7
11	104	141,5	0,24	1,49	0,0083	152,5	0,0143	156

P : pressions dans la chambre à gaz ; D : débits calculés sans tenir compte de la contre-pression ; p_i : pressions au commencement des mesures ; p_f : pressions à la fin des mesures ; $D'_{(P-o)}$: débits dans le vide en supposant la contre-pression $= \frac{p_i + p_f}{2}$;

$D''_{(P-o)}$: débits dans le vide en supposant la contre-pression $= \frac{p_f}{P}$.

TABLEAU IV.

Influence de la pression. — Lame de 0,097 mm.
Vitesses de diffusion dans le vide calculées en tenant compte de la contre-pression.

N° d'ordre des mesures (1)	P (mm. Hg.) (2)	D cm³ : h. cm² (3)	p_i (mm. Hg.) (4)	p_f (mm. Hg.) (5)	$\frac{p_i + p_f}{2P}$ (6)	$D'_{(P-o)}$ cm³ : h. cm² (7)	$\frac{p_f}{P}$ (8)	$D''_{(P-o)}$ cm³ : h. cm² (9)
1	772.5	512	0,44	1.9	0,0015	528	0,00245	537
2	d°	509	0.41	1.9	0.0015	524.7	d°	532
3	651.5	447	0,38	1.7	0,0017	460	0.0026	469,5
		409	0,315	1,5	0,0017	423.8	0,0026	430
4	526.5	412	d°	d°	d°	426,9	d°	433,2
		412	d°	d°	d°	426,9	d°	433,2
		357	0,27	1,33	0.00192	371,9	0,0032	375,5
5	416	358	d°	d°	d°	372,9	d°	376,5
		457	d°	d°	d°	371,9	d°	375,5
6	295	287.5	0,255	1,14	0,0027	301,3	0,0039	303,3
7	298	289	0,245	1,14	d°	302,9	0,004	304,9
		287,5	0,3	1.19	d°	303.2	d°	303,3
8	182,2	237	0,23	0,93	0,00275	248,9	0,0051	251,2
9	174.8/175,5	218	0,28	0.92	0.0035	230,7	0,00525	231
10	172,5	215	0,20	0,91	0.0035	227,7	0,0053	228
11	172	211	0,20	0,82	0,0028	226,6	0,0047	221,5
12	158,7	211	0,20	0,82	0.00315	222,6	0,0047	221.1
	158,5	214	0,18	0,82	d°	225,7	0,0048	224,3
13	144,2	194	0,19	0,76	0,0035	205,7	0,0053	205,8
14	143,2	187	0,18	0,73	d°	198,3	0,0051	196.3
15	94,3	142,7	0,15	0,57	0,0037	151,5	0,0061	151.9
16	94,3	149,5	0,15	0,60	d°	158,7	0,0064	153
17	74.2	125.7	0,14	0,51	0.0047	133.7	0,0068	134.5
18	72	124	0,135	0.50	d°	131,5	0,007	133
19	40,4	91,6	0.10	0,37	0,0057	98,9	0,009	100.7
20	39.5	93.4	0.11	0,375	0,0058	100.8	0,0095	102.7

Pour la signification des titres des colonnes voir fin du tableau III.

B. — Essais de diffusion dans le vide sous des pressions comprises entre une faible fraction de la pression atmosphérique et 26 kg. (Lame de 1,027 mm.).

a) *Modification du dispositif expérimental* (*fig. 3*). — Comme le dispositif employé précédemment ne permettait pas d'introduire dans la « chambre à gaz » de l'hydrogène sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, nous avons remplacé notre tube de quartz à double circulation d'hydrogène (8) par un tube en cuivre rouge de même forme solidement fixé à l'extrémité du « porte-lames » par un bouchon fileté avec rondelle de plomb formant joint étanche aux gaz sous forte pression.

L'orifice d'entrée dn tube fin intérieur était relié à un détendeur gradué de 0 à 26 kg vissé sur la bouteille d'hydrogène ; d'autre part, celui de sortie du manchon extérieur était prolongé par un

(8) Voir *Bull. Soc. chim.* (4) 1932, t. **51**, p. 1472.

déteudeur *d*, genre détendeur pour acétylène, monté de telle façon qu'on pouvait faire écouler à l'extérieur, avec la vitesse que l'on voulait, l'hydrogène de la « chambre à gaz » sans produire de chute de pression le long de cette dernière.

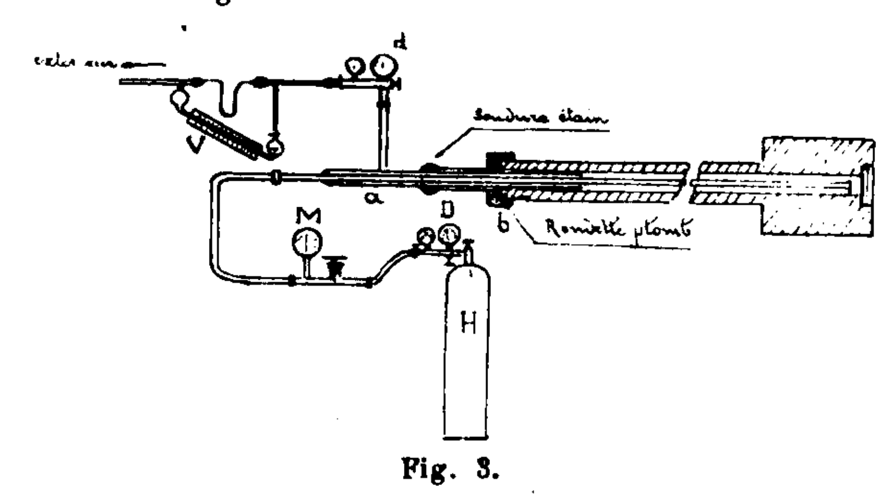


Fig. 3.

La vitesse du courant d'alimentation était lue sur un indicateur de Venturi (1) relié à la sortie du détenteur *d*.

Enfin un manomètre M monté sur un raccord entre le tube d'hydrogène et la « chambre à gaz » indiquait la pression P dans cette dernière.

Avec ce dispositif nous avons dû naturellement employer de l'hydrogène électrolytique non purifié, ce qui dans le cas actuel n'avait d'ailleurs pas d'importance comme nous l'ont montré des mesures comparatives faites sous 760 mm. avec de l'hydrogène purifié et non purifié.

b) *Essais*. — Dans ces conditions nous avons fait, au voisinage de 490°, 570° et 617° C, des mesures de diffusion dans le vide avec une lame de 1,027 mm. d'épaisseur en faisant circuler dans la « chambre à gaz » de l'hydrogène sous des pressions comprises entre une légère fraction de la pression atmosphérique et 26 kg.

Pour les pressions inférieures à 760 mm. de mercure, nous avons procédé comme il a été dit avec la lame de 0,097 mm.

c) *Résultats numériques et représentation graphique*. — Les résultats de nos mesures et toutes indications utiles sont contenus dans les tableaux V, VI et VII.

A la représentation graphique, nous avons obtenu :

les courbes : $D = f(P)$ de la figure 4 ;

les droites parallèles : $\log D = f(\log P)$ de la figure 4 *bis*.

La direction des droites $\log D = f(\log P)$ est particulièrement bien déterminée par les points correspondant aux essais à 570° et à 617° C (9).

(9) Les points correspondants aux essais à 490° C s'alignent moins bien que ceux des deux autres séries le long de la droite, probablement parce que les mesures à cette température ont été faites les premières et que nous n'étions pas encore assez familiarisés avec le mode opératoire.

Or leur pente est exactement égale à 0,5.

Ainsi nos essais avec notre lame de 1,027 mm. ont montré que la vitesse de diffusion dans le vide de l'hydrogène à travers le palladium est proportionnelle à la racine carrée de la pression.

$$D = K P^{0,5}$$

La loi de la pression est donc la même dans le cas du palladium que dans le cas des autres métaux étudiés à ce jour.

Cela ressort bien des droites de la figure 4 *ter* qui passent toutes trois par l'origine.

Note. — La correction concernant l'influence dela contre-pression était évidemment inutile dans le cas présent étant donnée la faiblesse extrême de rapport $\frac{p}{P}$.

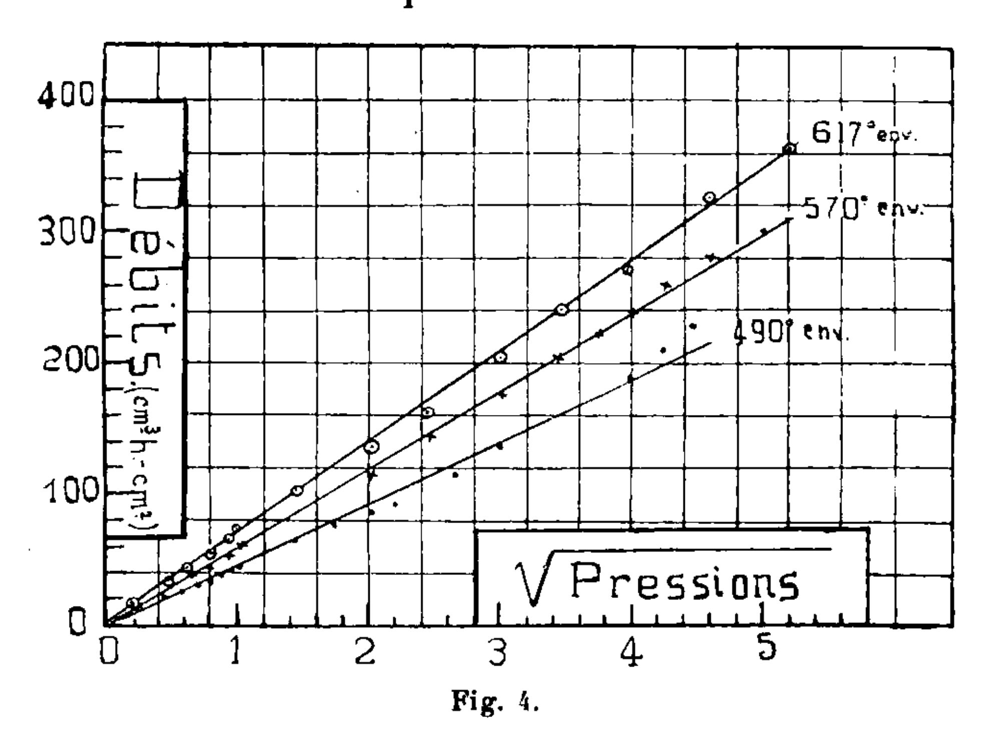


Fig. 4.

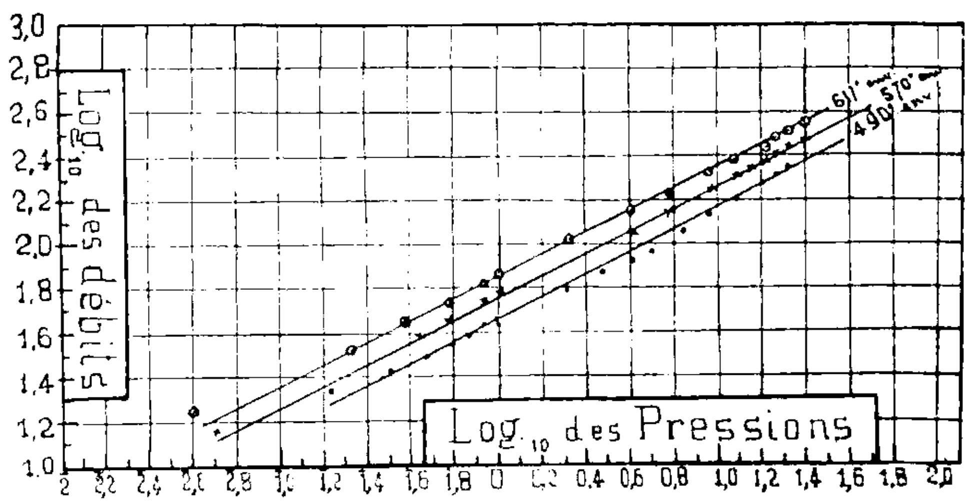


Fig. 4 *bis*.

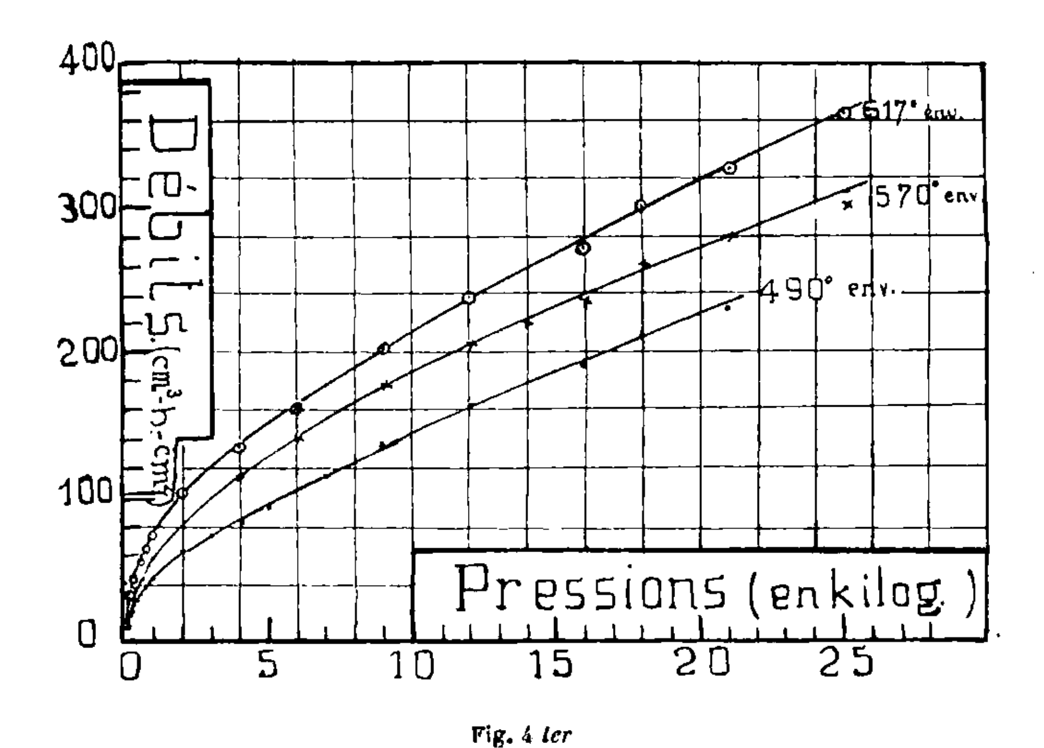


Fig. 4 *ter*

TABLEAU V.

Influence de la pression. — Lame de 1,027 mm.
Mesures au voisinage de 490° C.

Numéros d'ordre des mesures	Températures (° C.)	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en mm. Hg.	en kg	Débits (cm³ : h. cm²)	Vitesses du courant d'alimentation (cm³ : h.)
1	493	756	1,03	45,8	rapide
2	d°	652	0,885	42,4	d°
3	d°	546	0,742	38,2	d°
4	496	454	0,617	35,3	d°
5	d°	346	0,470	31,2	d°
5 *bis*	d°	343	0,466	31,0	d°
6	487	235	0,319	27,0	d°
7	d°	125	0,170	22,2	d°
8	497	760	1,03	43,8	1300
9	d°	—	2,0	63,7 61,7 61,5 61,5	rapide
10	492	—	3,03	74,0 76,0	1900
11	d°	—	4,0	84,5	d°
12	d°	—	5,0	93,0	2300
13	d°		7,0	115,0	4000
14	d°		9,0	136,1	5500
15	d°		12,0	162,5	7750
16	d°		16,0	191,5	11000
17	487	—	18,0	211,0	12000
18	d°	—	21,0	231,0	13500
19	d°	—	4,0	83,0 83,5	13500

Tableau VI.

Influence de la pression. — Lame 1,027 mm.
Mesures au voisinage de 570° C.

Numéros d'ordre des mesures	Températures (° C.)	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en mm. Hg.	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en kg	Débits (cm³ : h. cm²)	Vitesses du courant d'alimentation (cm³ : h.)
1	572	759	1,03	61.5 60,5	rapide
2	d°	627	0,852	54.7	d°
3	d°	625	0,850	54,0	d°
4	d°	431,5	0,587	44,6	d°
5	562	311,5	0,423	38,3	d°
6	d°	127,5	0,346	24,8	d°
7	d°	37,0	0,05	14,65	d°
8	d°	760,0	1,03	58,5	2350
9	d°	»	4,0	115,5	4400
10	d°	»	6,0	141,0	rapide
11	d°	»	9,0	176,5	d°
12	d°	»	12,0	205,5	d°
13	d°	»	14,0	221,0	d°
14	d°	»	17,0	239,0 246,0	d°
15	d°	»	18,0	261,0 258,0	d°
16	d°	»	22,0	280,0	d°
17	d°	»	25,0	300	d°
18	d°	»	4,0	111	d°

Tableau VII.

Influence de la pression. — Lame 1,027 mm.
Mesures au voisinage de 617° C.

Numéros d'ordre des mesures	Températures (° C.)	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en mm. Hg.	Pressions de l'hydrogène dans la « chambre à gaz » en kg	Débits (cm³ : h. cm²)	Vitesses du courant d'alimentation (cm³. : h.)
1	617	750	1,02	74,5	rapide
2	d°	629	0,858	66,35	d°
3	d°	442	0,604	56,0	d°
4	d°	270	0,368	44,5	d°
5	d°	153	0,209	34,5	d°
6	d°	29,3	0,0406	18,0 18,5	d°
7	d°	749	1,02	73,4	d°
8	d°		2,03	104,5	d°
9	d°		4,0	136,0	d°
10	d°		6,0	162,0	d°
11	d°		9,0	204,0	d°
12	d°		12,0	240,0	11000
13	d°		16,0	272,0	10300
14	d°		21,0	327,0	6700
15	d°		25	363,0 366,0	8500
16	d°		18	303,5	rapide
17	d°		4,0	137,2	d°

§ 2. — *Essais de diffusion dans une enceinte contenant de l'hydrogène sous pression constante.*

En entreprenant, avec la lame de 1,027 mm., les essais dont nous venons de rendre compte, nous nous étions proposés aussi d'étudier la loi de diffusion de l'hydrogène, à travers le palladium, d'une enceinte où il est sous une pression P variable dans une autre enceinte pleine du même gaz sous une pression p inférieure à P.

On pouvait supposer que dans ce cas la loi de diffusion est :

soit de la forme $D = K[P - p]^{0,5}$
soit de la forme $D = K[P^{0,5} - p^{0.5}]$

Cette deuxième formule, admise autrefois par Richardson comme on l'a vu, paraît, à la réflexion, plus probable que la première qui se présente naturellement à l'esprit.

Cependant, comme aucune tentative de vérification expérimentale n'avait jamais été faite, on pouvait en douter.

Nos essais ont été effectués avec notre lame de 1,027 mm. immédiatement après ceux rapportés dans le paragraphe précédent.

Nous avons donné à p la valeur de la pression atmosphérique et nous avons fait varier P entre 2 et 26 kg.

Modification du mode opératoire. — Pour les mesures, on recueillait l'hydrogène diffusé dans des éprouvettes à gaz de précision à la sortie d'un tube à dégagement soudé en un point de la chambre de diffusion près du porte-lames et débouchant sur une cuve à eau presque à la surface du liquide ; sur une cuve profonde pleine d'eau, au moyen d'une lunette cathétométrique, on déterminait le volume d'hydrogène recueilli pendant un temps chronométré.

Essais effectués. — Nous avons fait trois séries d'essais au voisinage de 492°, 570° et 617° C.

Leurs résultats numériques et toutes indications utiles se trouvent dans le tableau VIII.

Dans le calcul des « débits », nous avons naturellement fait les corrections d'usage de température, de pression atmosphérique et de tension de la vapeur d'eau.

Représentation graphique. — Sur les figures 5, 6 et 7, nous avons représenté par des *points* les valeurs des « *débits* » (colonne 6 du tableau VIII) en fonction des *différences de pression* $(P - p)$ de l'hydrogène (colonne 5) sur les deux faces de la lame de palladium et nous avons tracé en trait plein les courbes déterminées par les 3 séries de point.

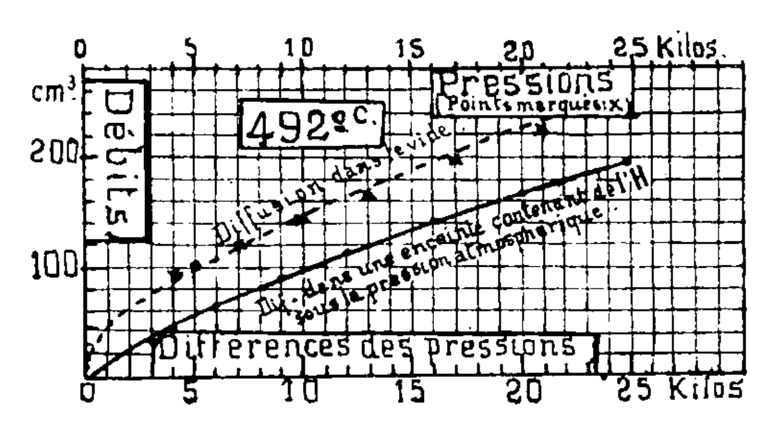


Fig. 5.

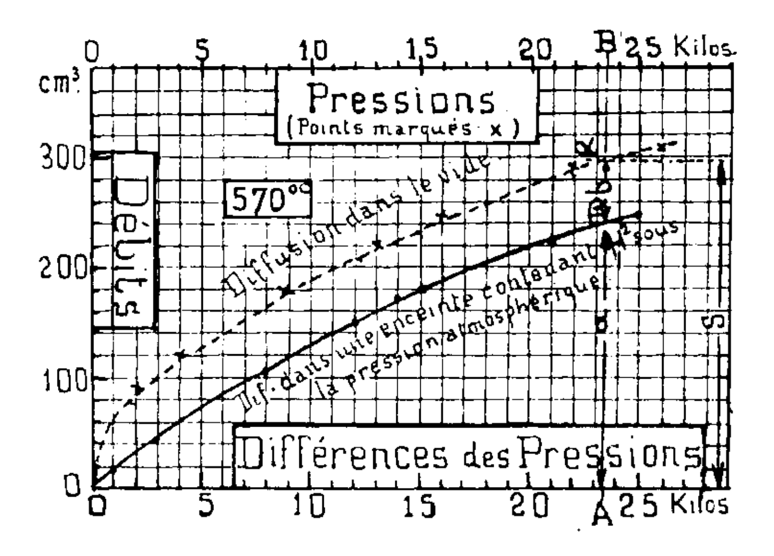


Fig. 6.

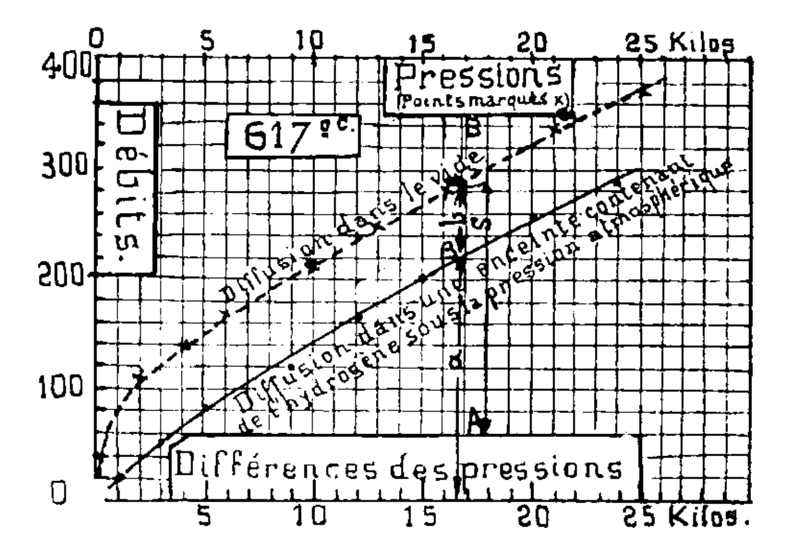


Fig. 7.

Tableau VIII.

Diffusion dans une enceinte contenant de l'hydrogène dans la pression atmosphérique.

Séries de mesures	N° d'ordre des mesures dans chaque série (1)	Températures (° C.) (2)	Pressions dans la chambre à gaz (en kg.) (3)	Pressions dans la chambre de diffusion (en kg.) (4)	Différences des pressions sur les deux faces de la lame (5)	Débits cm³ : h.cm² (6)	Vitesses du courant d'alimentation (7)
1re Série : à 492° C	1	492	4	1	3	35,6 36,5 36,7	rapide
	2	—	5	1	4	43,8	d°
	3	—	7	1	6	62,6	d°
	4	—	10	1	9	90,5	d°
	5	—	13	1	12	112,0	d°
	6	—	17	1	16	139,5	d°
	7	—	21	1	20	165	d°
	8	—	26	1	25	189,6	d°
2e Série : au voisinage de 570° C	1	570	2	1	1	14,4	rapide
	2	572	4	1	3	43	d°
	3	572	9	1	8	105	d°
	4	572	13	1	12	151	d°
	5	572	15	1	14	170,5	d°
	6	570	16	1	15	170	d°
	7	570	21	1	20	222,5	d°
	8	570	25	1	24	252,5	d°
3e Série : Au voisinage de 617° C	1	620	2	1	1	20,4	rapide
	2	620	4	1	3	38	d°
	3	617	6	1	5	80 85	d°
	4	617	9	1	8	116,5 116,9	d°
	5	610	13	1	12	163 166 164	d°
	6	611	16	1	15	199,6 204	d°
	7	611	21	1	20	248,6	d°
	8	611	25	1	24	284	d°
	0	614	21	1	20	249,1	d°
	10	614	16	1	15	199,2	d°

D'autre part, sur les mêmes ligures, nous avons reproduit en tirets — — — — les courbes correspondantes de la ligure 4 (diffusion dans le vide en fonction de la pression dans la chambre à gaz) : qui ne sont autres que les courbes $D_{(P-p)} = K f(P-p)$ dans le cas limite $p = 0$ (échelles inférieures des abscisses).

Enfin nous avons représenté par des croix + en fonction des pressions P dans la « chambre à gaz » (échelles supérieures des abscisses) les sommes :

« Débits » de la colonne 6 (tableau VIII) + « Débits » trouvés aux mêmes températures dans les mesures de diffusion dans le vide sous la pression atmosphérique (correspondant aux abscisses 1 kg des courbes en tirets).

Interprétation des graphiques. — 1° On voit que les courbes en traits continus sont très au-dessous des courbes en tirets.

Or les unes et les autres représentent la variation de la vitesse de diffusion en fonction de la différence des pressions $P - p$ sur les deux faces de la lame, les premières dans le cas particulier où $p = 1$ kg, les secondes dans celui où $p = 0$.

Par conséquent la *loi de la diffusion* de l'hydrogène à travers le palladium d'une enceinte où il est contenu sous la pression P variable dans une autre enceinte pleine du même gaz sous une pression p constante *n'est pas de la forme* ; $D_{(P-p)} = K(P-p)^{0,5}$.

2° Par contre, on voit que les croix + jalonnent les courbes en tirets. Par conséquent la différence des ordonnées de deux points de même abscisse, situés l'un sur la courbe en trait plein, l'autre snr la courbe en tirets, est égale à l'ordonnée de la courbe de la diffusion dans le vide pour l'abscisse $P = 1$ kg.

Considérons deux quelconques de ces points. Soient les points α et β d'une des figures 6 ou 7.

On a : $$a = S - b$$

Or $$\left.\begin{aligned} a &= D_{(P-p)} \quad (p = 1 \text{ kg}) \\ S &= D_{(P-o)} = KP^{0,5} \\ b &= D_{(p-o)} = Kp^{0,5} \end{aligned}\right\} \text{ d'aprés les résultats du paragraphe précédent}$$

donc $$D_{(P-p)} = K(P^{0,5} - p^{0,5})$$

Conclusion. — La vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le palladium d'une enceinte où il est à la pression P dans une autre enceinte pleine du même gaz sous la pression p est proportionnelle à la différence des racines carrées de ces pressions.

Tout se passe comme si le gaz diffusait dans le vide dans les deux sens sous les pressions respectives P et p. L'équilibre qu'on observerait dans le cas de l'égalité des pressions P et p serait donc un équilibre statistique résultant du passage de mêmes quantités d'hydrogène dans les deux sens pendant l'unité de temps.



Appendice.

I. — Sur la figure 8, nous avons représenté par un trait plein épais la variation du rapport : $\frac{D_{(P-p)}}{D_{(P-0)}} = f\left(\frac{p}{P}\right)$, pour les valeurs de $\frac{p}{P}$ comprises entre 0 et 0,2, au moyen de plus de 25 jeux de valeurs calculées à partir des formules :

$$D_{(P-p)} = K(P^{0,5} - p^{0,5})$$
$$\text{et} \quad D_{(P-o)} = K\,P^{0,5}$$

Cette courbe montre la baisse considérable de la vitesse de diffu-

sion de l'hydrogène résultant d'une contre pression relativement faible du même gaz, qu'à première vue on serait porté à négliger.

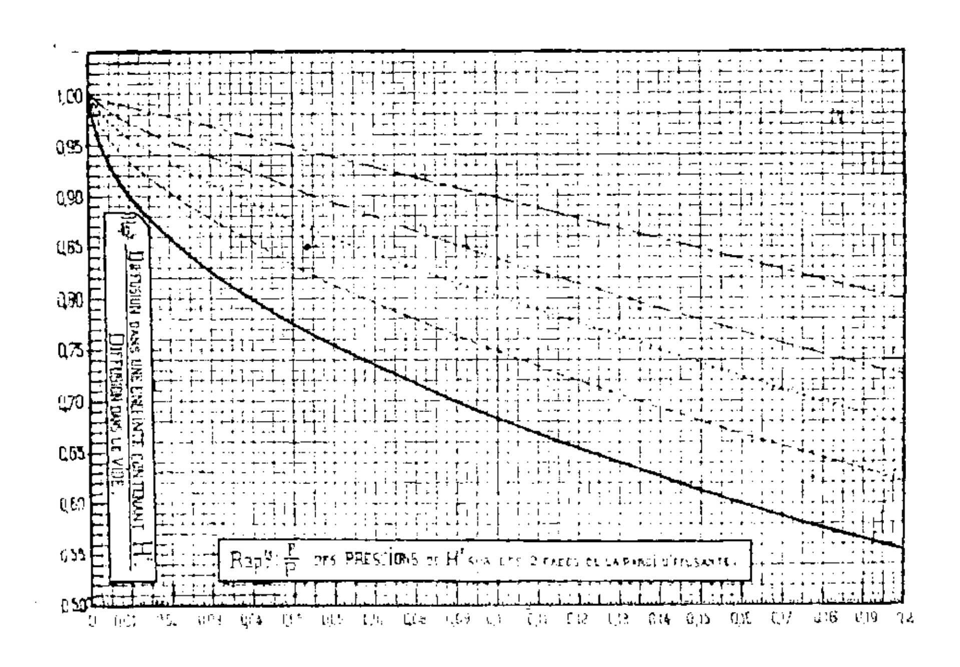


Fig. 8.

Ex. Une contre-pression	$p = \frac{P}{250}$	entraine un abaissement	de la diffusion	d'environ	5 0/0
—	$p = \frac{P}{200}$	—	—	—	6 0/0
—	$p = \frac{P}{100}$	—	—	—	10 0/0
—	$p = \frac{P}{50}$	—	—	—	14 0/0
—	$p = \frac{P}{25}$	—	—	—	20 0/0
—	$p = \frac{P}{10}$	—	—	—	32 0/0

II. — Sur la même figure on a représenté également la variation du même rapport : $\frac{\text{Diffusion dans une enceinte contenant } H^2}{\text{Diffusion dans le vide}}$ en fonction de $\frac{p}{P}$ dans les hypothèses où l'exposant n de la formule $D = K(P^n - p^n)$ aurait une des valeurs : 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1, auxquelles conduisaient les déterminations antérieures à celles de nos essais entre des limites de pression très écartées.

Courbe en petits tirets	....	$n = 0,6$
—	pointillé	$n = 0,7$
—	en points et grands tirets alternés	$n = 0,8$
—	tirets courts et longs alternés	$n = 1$

Ces quatre courbes font ressortir l'erreur que l'on commettrait en calculant la valeur de la diffusion de l'hydrogène dans une enceinte contenant déjà de ce gaz à partir de la valeur de la diffu-

sion dans le vide au moyen de la formule $D = K(P^n - p^n)$ avec une valeur de n différente de sa vraie valeur.

2e Partie. — Influence de la température sur la vitesse de « diffusion normale ».

1. *Renseignements divers et résultats expérimentaux.*

Dans cette partie de nos recherches, nous avons fait des mesures de diffusion dans le vide avec deux lames de palladium du commerce d'épaisseurs respectives 0,097 et 0,307 mm. provenant de deux planches d'origines différentes, en faisant varier la température de la première entre 380° et 512° C et celle de la seconde entre 350° et 840° C, les variations étant produites dans les deux sens.

Nos résultats numériques et toutes données utiles sont contenus dans les tableaux IX et X, où nous avons exprimé les vitesses de diffusion en trois unités différentes (débits réduits, débits et débits spécifiques) (10) pour en faciliter la discussion.

Nos essais avec nos lames de 0,199, 0,105 et 0,051 mm. nous ayant montré que des parois de palladium provenant d'un même lingot ont des pouvoirs diffusants inversement proportionnels à leurs épaisseurs (mêmes débits spécifiques), nous avons porté dans le tableau IX les vitesses de diffusion observées à quelques températures avec les deux lames de palladium de 0,099 et 1,027 mm. dont il a été question dans la première partie du présent mémoire, ces deux lames ayant été obtenues à partir de la même planche de palladium que celle de 0,097 mm. (11). De la sorte nous pouvons dire qu'en fait nous avons exploré, avec le métal de cette dernière lame, une zone de température comprise entre 380° et 612° C.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, toutes les lames dont il sera question ci-après ont été amenées dès leur mise en place à un état très voisin de leur état de perméabilité maxima — appelé « état de diffusion normal » dans notre précédent mémoire — par chauffage au voisinage de 500° C dans un courant d'hydrogène pendant deux jours ou plus. D'autre part les mesures dont les résultats se trouvent dans les tableaux IX et X n'ont été commencées qu'un bon nombre d'heures après le retrait de l'hydrogène de la chambre de diffusion et ont été faites avec des vitesses du courant d'alimentation nettement supérieures aux « débits réduits ». Par conséquent les vitesses de diffusion qui figurent dans les tableaux IX et X sont des « vitesses de diffusion normale » (courbes supérieures des *fig.* 6 et 7 de notre précédent mémoire).

(10) Débit = cm³ de gaz diffusant en 1 heure à travers une surface de 1 cm² de la paroi diffusante.

Débit réduit = cm³ de gaz diffusant en 1 h. à travers la surface totale de notre paroi diffusante.

Débit spécifique = cm³ de gaz qui diffuseraient en 1 h. à travers une surface de 1 cm² d'une lame de 1 mm. d'épaisseur provenant du même lingot que la lame expérimentée.

(11) Buts immédiats de nos essais avec les lames de 0,099 et 1,027 mm. lame 0,099 mm. : étude de la constance du pouvoir diffusant et de l'influence de la pression.

Lame 1,027 mm. : étude de l'influence de la pression.

Note. — Une mesure à blanc nous ayant indiqué qu'une légère rentrée d'air s'était produite au joint de la paroi diffusante pendant la première période de refroidissement de la lame 0,097 mm., nous avons calculé les erreurs qui auraient entaché de ce fait les résultats des mesures 5 à 15 et nous avons porté dans le tableau IX (8e colonne) pour chacune des températures correspondantes deux valeurs du « débit spécifique normal », celle entre parenthèses ayant été calculée en tenant compte de l'erreur possible.

Une mesure à blanc nous a montré qu'après la 15e mesure la faible rentrée d'air avait disparu.

Tableau IX.

Influence de la température. — Pression de passage voisine de 760 mm. Lames de 0,097, 0,099 et 1,027 mm. d'épaisseur provenant d'un même lingot.

Lames	Nos d'ordre des mesures	Temps écoulé à partir de la 1re mesure (en h.)	Vitesses du courant d'alimentation cm³ : h.	Températures (° C.)	Vitesses de diffusion: débits réduits	débits	débits spécifiques normaux	Observations
(1)	(3)	(2)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Lame 0,097 mm.	1	94 h.	800	475	339	461	44,7	(1) Les nos d'ordre des mesures concernant la lame de 0,097 mm. sont soulignés d'un trait sur les figures 9 et 11. (2) Les débits entre parenthèses sont les valeurs corrigées en tenant compte d'un léger défaut d'étanchéité qui s'est produit dans le « porte-lames » lors du refroidissement. Les points correspondants sur les figures 9 et 11 sont marqués par des croix entourées de circonférences.
	2	95	760	464	321	436,5	42,35	
	3	112 1/2	950	438	278,5	379	36,75	
	4	113 3/4	950	432	281.5	396	38,4	
	5	?	780	420	275	374	36,2 (34,6)	
	6	117 1/2	715	402	253	344	33,4 (32,25)	
	7	119	715	393	245	333	32,5 (31,15)	
	8	121	620	387	230,5	313	30,4 (29,5)	
	8 *bis*	129	1220	387	244	332	32,2 (31,1)	
	9	136 1/2	760	380	234,5	318	30,85 (29,7)	
	10	141	530	346	200	272	26,4 (25.2)	
	11	142 1/2	400	346	196	267	25,9 (24,7)	
	12	142 3/4	400	346	195	265	25,95 (24,75)	
	13	144	375	345	193	264	25.4 (24,3)	
	14	183 1/2	710	425	270.3	368	35.75 (34,6)	
	15	183 3/4	660	424	267,5	364	35.3 (34,14)	
	16	224 1/2	730	446	280,5	381	37,0	
	17	224 3/4	710	445	278.3	379	37,8	
	18	225	950	504	367	500	48.5	
	19	240	950	512	371,5	502	48,7	
	20	248	1000	512	373	504	48,9	
	21	251	800	495	354	482	46,7	
	22	266	700	512	361.5	492	47.7	
	23	272	2000	488	331	450	43.6	
Lame 0,099 mm.	1	17	750	521	367	499	49,4	Les nos d'ordre des mesures concernant la lame de 0,099 mm. ne sont pas soulignés sous les figures 9 et 11.
	2	42	420	515	364	498	49,1	
	3	46 1/2	940	508	378	516	51.3	
	3 *bis*	?	550	508	375	508	50,4	
	4	?	465	494	383	484	48.2	
	5	473	440	484	324	440	43,5	
	6	476	400	482	333	451	44,5	
	7	497	420	484	342	465	46.0	
Lame 1,027	1	17	4800	492	33,8	45,8	47	Les nos d'ordre correspondant à cette lame sont soulignés de deux traits sur les fig. 9 et 11
	2	91	2350	572	45.3	61.5	63.2	
	3	216	650	617	54.7	74.5	76.5	

TABLEAU X.

Influence de la température. — Lame de 0,307 mm. d'épaisseur. Diffusion dans le vide. Pression de passage de l'hydrogène : 760 mm. environ.

N°s des mesures (1)	Temps écoulés depuis la première mesure (h.) (2)	Vitesses du courant d'alimentation (3)	Températures (° C.) (4)	Vitesses de diffusion: Débits réduits	Vitesses de diffusion: Débits	Vitesses de diffusion: Débits spécifiques	Observations
1	60	800	513	108,2	147	45,1	
	60	—	—	—	—	—	Diminution du cour^t de chauffage
2	65	800	477	95,3	129,5	39,7	
2 *bis*	67	800	476	93,9	127,8	39,2	
3	79	800	478	93,0	126,8	38,9	d°
	79	—	—	—	—	—	
4	82	1050	464	91,4	116,5	35,85	
5	84	1050	443	80	108,5	33,3	d°
6	84 1/2	1080	433	76,1	103,5	32,8	
7	85 1/2	1080	424	72,7	98,9	30,35	
8	87	1080	418	60,7	96	29,4	
8 *bis*	87 1/2	1080	417	59,8	95	29,15	
8 *ter*	87 3/4	1080	416	59,7	94,8	29,1	
	88	—	—	—	—	—	d°
9	102 1/2	1080	380	58,7	79,8	24,5	
9 *bis*	104	1080	380	58,5	79,5	24,45	
	104	—	—	—	—	—	d°
10	107	1000	350	49,1	68	20,9	
10 *bis*	108	1000	350	49,1	68	20,9	
	109	—	—	—	—	—	Augmentation du cour^t de chauffage
11	110	1000	431	71.6	97,5	29,9	
12	111	1000	449	80,1	109	33,5	
13	112	1000	465	84,1	114,2	35	
14	113	1000	474	91	123,8	37,9	
15	126	900	574	140,5	189,4	58,15	
15 *bis*	128 1/2	850	574	139,5	190	58,2	
	128 3/4	—	—	—	—	—	d°
16	131	2150	616	154,6	210	64,6	
17	136	1900	642	173,8	236,3	72,5	
17 *bis*	150 1/2	3400	686	190	258,4	79,3	
	153	—	—	—	—	—	d°
18	157	3400	711	204	278	84,5	
19	160	3600	743	232	292	89,5	
	160	—	—	—	—	—	Diminution du cour^t de chauffage
20	175	3600	715	206	279	85,7	
21	175 1/2	3600	762	240	304	93,5	
	176	—	—	—	—	—	Augmentation du cour^t de chauffage
22	182	3600	779	252	318	98,	
22 *bis*	182 1/4	3600	779	246	310	96,6	
	182 1/2	—	—	—	—	—	Augmentation du cour^t de chauffage
23	184	3600	805	249,4	340	100,4	
24	648	800	840	257	380	117.4	

2. *Représentation graphique.*

Sur les figures 9 et 10 nous avons représenté graphiquement en fonction de la température les « débits spécifiques normaux » des tableaux IX et X.

a) Les points correspondants aux lames de 0,097 ; 0,099 et 1,027 mm. s'alignent le long d'une courbe d'allure exponentielle (*fig.* 9 courbe *b* en trait continu), comme ceux obtenus avec les lames de 0,199 ; 0,105

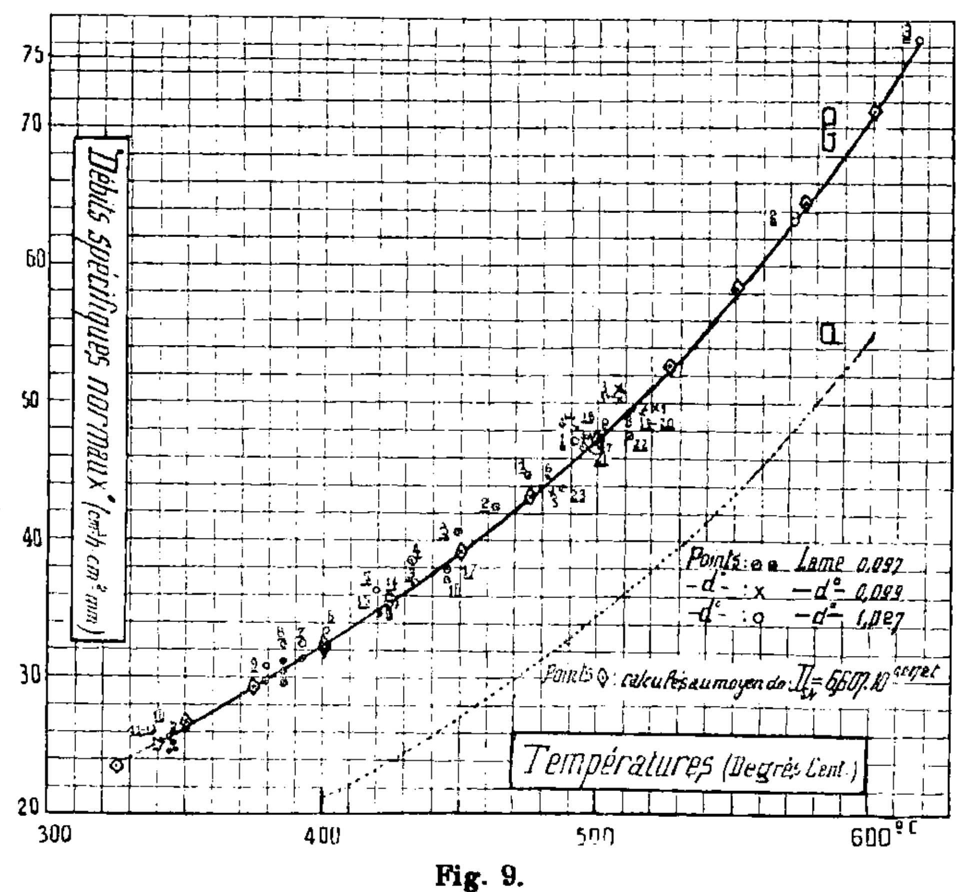


Fig. 9.

Débits spécifiques normaux (cm³-h cm⁻² mm)

Lame 0,307 mm.

Courbe expérimentale C : en trait continu

Courbe C_R ($D_{SN} = 20{,}73 . T^{1/2} e^{-\frac{2060}{T}}$) : en tirets

Courbes C_1, C_2 : en pointillé

Températures (Degrés Cent et Kelv)

°C	300	400	500	600	700	800	900
°K	573	673	773	873	973	1073	1173

et 0,051 mm. (Voir la courbe *fig*. 11 *b* de notre précédent mémoire et la courbe *a* en pointillé de la *fig*. 9 qui est une reproduction de la première pour les températures supérieures à 400° C).

b) Les points correspondants à la lame de 0,307 mm. s'alignent le long d'une courbe continue (courbe *c* en trait continu *fig*. 10 formée de deux branches d'allure exponentielle raccordées par un fragment à point d'inflexion pour une abscisse un peu supérieure à 600° C.

3. *Expressions analytiques des courbes a, b, c.*

a) *Courbes a* (Lames de 0,199-0,105 et 0,051 mm.) et *b* (lames 0,097-0,099 et 1,027 mm.).

La représentation graphique des logarithmes des « débits spécifiques normaux relevés de 25 en 25° C sur la fig. 11 *b* de notre précédent mémoire et sur la fig. 9 du présent mémoire nous a donné des points qui se répartissent le long de deux droites (Droites A_1 et B_1 *fig*. 11).

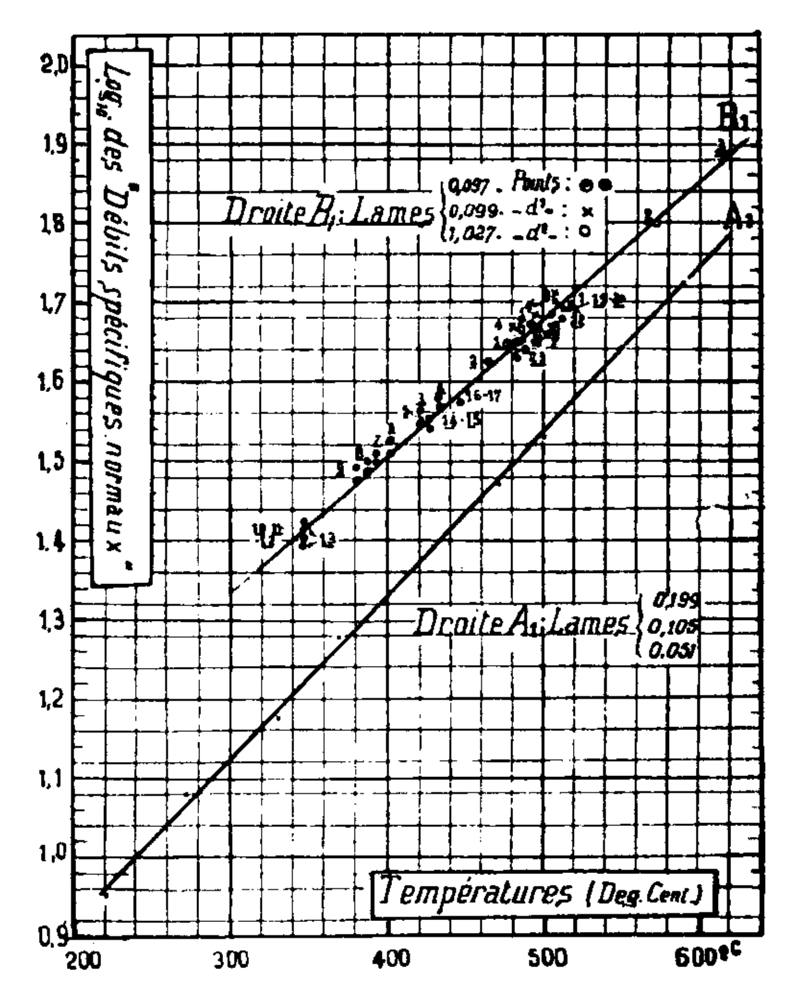


Fig. 11.

Par conséquent les expressions analytiques des courbes *a* et *b* sont de la forme : $D_{SN} = Ka^{\alpha t}$.

Le calcul des constantes K et α pour $a = 10$ nous a conduit aux expressions à coefficients numériques suivantes :

$$(a_1) \qquad D_{SN} = 3,177 . 10^{0,00207\, t} \quad \text{(courbe } a\text{)}$$
$$(b_1) \qquad D_{SN} = 6,607 . 10^{0,00172\, t} \quad \text{(courbe } b\text{)}$$

b) *Courbe c* (Lame de 0,307 mm).

α) *Expressions exponentielles.* — La représentation graphique en fonction de la température des logarithmes des débits spécifiques du tableau X nous a donné des points qui, comme le faisaient prévoir la courbe c de la figure 10, se répartissent le long de deux droites qui se coupent vers l'abscisse 600° C. (droites C_1 et C_2 *fig.* 12).

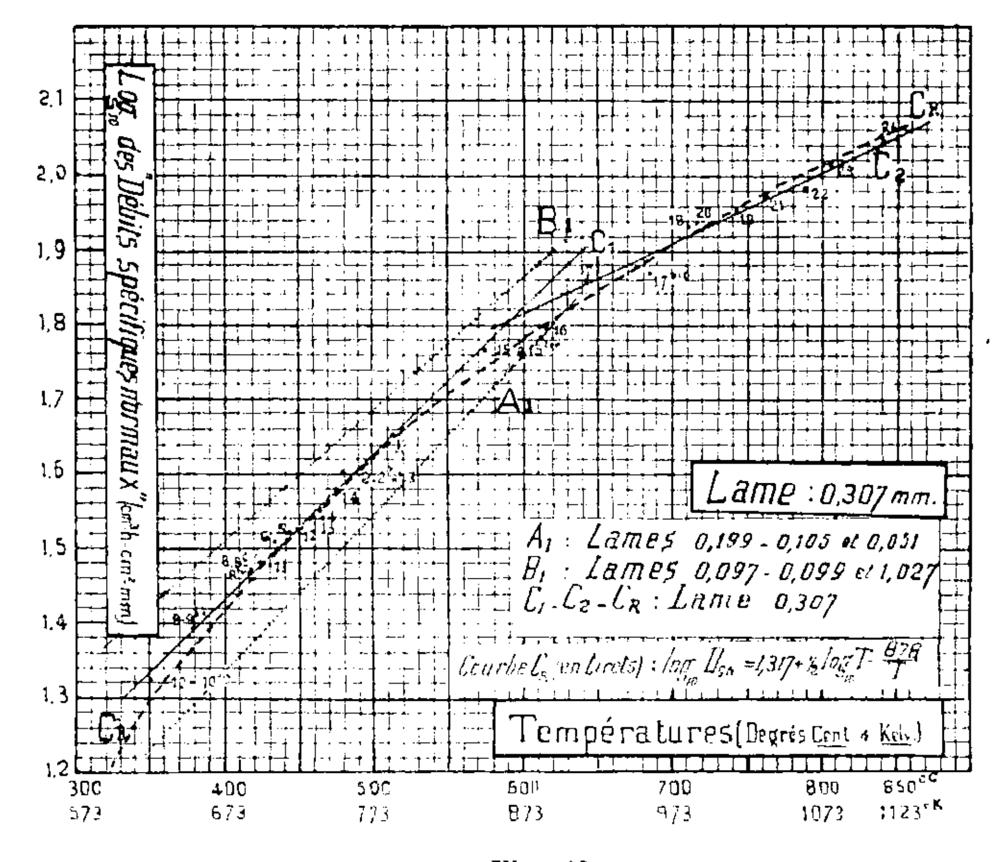


Fig. 12.

La détermination des coefficients angulaires et des ordonnées à l'origine de ces droites nous a conduit aux expressions suivantes des « débits spécifiques normaux ».

$$(c_1) \qquad D_{SN} = 4,325 . 10^{0,00198\, t} \quad (350° < t < 600° \text{ C})$$
$$(c_2) \qquad D_{SN} = 15,85 . 10^{0,00102\, t} \quad (600° < t < 850° \text{ C})$$

β) *Expression au moyen de la formule de Richardson.* — La nécessité d'employer deux formules exponentielles pour calculer les valeurs de la diffusion entre les limites de température de nos expériences, nous a conduit à chercher à exprimer sa variation au

moyen de la formule que Richardson (12) a établie autrefois par des considérations thermodynamiques en admettant que l'hydrogène (ou tout autre gaz susceptible de se dissocier et capable de traverser les métaux) pénètre dans le métal à l'état moléculaire, s'y dissocie et chemine ensuite du côté des basses pressions à l'état atomique.

La formule de Richardson telle que l'a donnée son auteur est dans le cas de la diffusion dans le vide :

$$Q = 7{,}68.10^{-3} \times \frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}} \times T^{1/2} \times e^{-\frac{q_i}{4T}} \times \frac{P^{1/2}}{h}$$

Q = valeur de la diffusion en grammes par centimètre carré et par seconde ;

h = épaisseur du métal en centimètres ;

μ_2 = coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique dans le métal ;

A_0 = inverse du coefficient d'absorption de l'hydrogène moléculaire par le métal ;

P = pression du gaz en centimètres de mercure ;

q_i = chaleur de dissociation de l'hydrogène moléculaire à l'intérieur du métal ;

T = température de la paroi diffusante en degrés Kelvin ;

C = constante.

Pour lui faire exprimer les vitesses de diffusion en « débits spécifiques » dans le cas qui nous intéresse, il suffit de faire passer h dans le premier membre et de multiplier le second par $\frac{3600}{8{,}98.10^{-5}}$ ($8{,}98.10^{-5}$ = poids de 1 cm³. d'hydrogène à 0° C sous 760 mm. de Hg), ce qui donne :

$$(\gamma) \quad D_S = 3{,}1.10^5 \times \frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}} \times T^{1/2} \times e^{-\frac{q_i}{4T}} \times P^{1/2}$$

q_i et $\frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}}$ sont des constantes que l'on peut calculer à l'aide de deux valeurs du « débit spécifique » $D_{S.1}$ et $D_{S.2}$ déterminées expérimentalement et des deux températures T_1 et T_2 correspondantes.

$$q_i = 9{,}2 \frac{\log_{10} \frac{D_{S.2}}{D_{S.1}} + 1/2 \log_{10} \frac{T_1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{2}{T_2}}$$

$$\log_{10} \frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}} = \log_{10} D_S - \log 3{,}1.10^5 - 1/2 \log T + \frac{q_i}{9{,}2T} - 1/2 \log_{10} P$$

(12) RICHARDSON. *Phil. Mag.*, 1904, t. 7, p. 268, et t. 8, p. 1.

TABLEAU XI.

Calcul de q_i

Mesures utilisées	T_1 (° K)	T_2 (° K)	Valeurs de q_i calculées	Valeur moyenne de q_i
10-1	623	786	7800	
10-15	623	847	8160	
1-8	780	691	8220	
1-15	786	847	9400	
10-18	623	983	8030	
10-19	623	1016	7800	
10-21	623	1035	7740	
1-18	786	983	8140	
1-19	786	1016	7800	
1-21	786	1035	7640	Moyenne : 8090
1-24	786	1078	7400	
19-21	1016	1035	7640	
16-26 *bis*	889	1052	7340	
9 *bis*-15	653	847	8350	
9 *bis*-18	653	1016	7870	
9 *bis*-24	653	1078	7700	
4-17	737	915	9040	
4-22	737	1052	7920	
2-8	749	706	8700	
2 *bis*-8	749	691	8850	
2 *bis*-22	749	1052	7600	
2-12	749	722	11000	
4-6	737	706	6320	

Les résultats des deux dernières déterminations s'écartent considérablement de ceux des autres, mais les écarts sont en sens inverse de sorte qu'ils se compensent partiellement.

Nous avons calculé les valeurs de ces constantes à partir d'un bon nombre de données numériques prises au hasard dans les tableaux IX et X en donnant à P les valeurs exactes de la pression au moment des mesures. (Voir tableaux XI et XII.)

Les moyennes arithmétiques des nombres obtenus sont :

$$q_i^0 = 8090$$

$$\frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}} = 7,65.10^{-6}$$

Ces valeurs portées en (γ) et dans l'équation logarithmique correspondante nous ont donné les expressions à coefficients numériques suivantes du « débit spécifique normal » et de son logarithme :

$$(c_R) \qquad D_{SN} = 20,73 \times T^{1/2} \times e^{-\frac{2022}{T}}$$

$$(C_R) \qquad \log_{10} D_{SN} = 1,317 + 1/2 \log_{10} T - \frac{878}{T}$$

La représentation graphique de ces formules nous a donné les courbes en tirets c_R et C_R des figures 10 et 12. La courbe c_R se confond pratiquement avec la courbe expérimentale c pour les abscisses inférieures à 550° C et supérieures à 680° C et s'en écarte

TABLEAU XII.

Calcul de $\frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}}$

Mesures utilisées	Températures (deg. K)	Pressions (centim. Hg)	$\log \frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}}$	$\frac{C_{\mu^2}}{A_0^{1/2}}$	Moyennes de $\frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}}$
1	786	76,3	$\bar{6}$,889	$7,74.10^{-6}$	
2	750	76,3	$\bar{6}$,901	$7,79.10^{-6}$	
2 *bis*	749	76,3	$\bar{6}$,875	$7,5\ .10^{-6}$	
3	751	76,4	$\bar{6}$,890	$7,76.10^{-6}$	
4	737	76,4	$\bar{6}$,877	$7,53.10^{-6}$	
5	716	76,4	$\bar{6}$,887	$7,70.10^{-6}$	
6	706	76,6	$\bar{6}$,890	$7,77.10^{-6}$	
8	691	76,6	$\bar{6}$,884	$7,66.10^{-6}$	
8 *ter*	689	76,6	$\bar{6}$,886	$7,75.10^{-6}$	
9	653	76,6	$\bar{6}$,811	$6,48.10^{-6}$	$\frac{C_{\mu_2}}{A_0^{1/2}} =$
10	623	76,6	$\bar{6}$,897	$7,86.10^{-6}$	
11	704	76,6	$\bar{6}$,867	$7,36.10^{-6}$	$7,65.10^{-6}$
12	722	76,6	$\bar{6}$,878	$7,74.10^{-6}$	
13	738	76,6	$\bar{6}$,868	$7,35.10^{-6}$	
14	747	76,6	$\bar{6}$,884	$7,66.10^{-6}$	
15	847	76,9	$\bar{6}$,904	$8,02.10^{-6}$	
16	889	76,9	$\bar{6}$,891	$7,78.10^{-6}$	
17	915	76,9	$\bar{6}$,905	$8,04.10^{-6}$	
17 *bis*	959	76,75	$\bar{6}$,890	$7,78.10^{-6}$	
18	983	76,75	$\bar{6}$,892	$7,8\ .10^{-6}$	
19	1016	76,4	$\bar{6}$,880	$7,6\ .10^{-6}$	
20	988	76,4	$\bar{6}$,894	$7,85.10^{-6}$	
21	1035	76,4	$\bar{6}$,876	$7,53.10^{-6}$	
22	1052	76,4	$\bar{6}$,880	$7,6\ .10^{-6}$	
23	1078	76,4	$\bar{6}$,866	$7,35.10^{-6}$	

très peu dans la région centrale du point d'inflexion. D'autre part la courbe C_R parfaitement continue est jalonnée par les points représentatifs des logarithmes des « débits spécifiques » déterminés dans nos expériences (13).

(13) Pour vérifier que nos résultats expérimentaux obéissent bien à la loi de Richardson, nous avons représenté graphiquement sur la figure 13 la relation : $log_{10} D^{SN} - \frac{1}{2} log_{10} T = t\left(\frac{1}{T}\right)$, ce qui nous a donné une droite.

Voir l'application de la formule de Richardson à la diffusion de l'hydrogène à travers le platine et le nickel et de l'oxygène à travers l'argent : RICHARDSON, NICOL et PARNELL, *Phil. Mag.* 1904 (6), t. 8. — LOMBARD. *Rev. Métallurgie*, 1929, p. 522 à 526. — B. CLIFFORD, HENRICKS et RALSTON. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. 51, p. 3278. — M. G. JOHNSON et P. LAROSE *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 312.

γ. — *Comparaison des « débits spécifiques » lus sur les courbes expérimentales a, b, c, et des « débits spécifiques » calculés au moyen des formules :* $(a)_1$, (b_1), (c_1), (c_2), et (c_R). Pour comparer le degré de concordance des valeurs du « débit spécifique » lues sur les courbes :

a (*fig.* 11 *b*) du précédent mémoire et de la fig. 9 du présent mémoire;

b (*fig.* 9) du présent mémoire;

c (*fig.* 10).

et de celles calculées au moyen des formules précédemment établies (a_1), (b_1), (c_1), (c_2), (c_R) nous avons dressé le tableau XIII.

Tableau XIII.

Débits spécifiques lus sur les courbes *a b c* et calculés à l'aide des formules :

$D_{SN} = 3{,}177.10^{0{,}00207t}$ (a_1)

$D_{SN} = 6{,}607.10^{0{,}00172t}$ (b_1)

$D_{SN} = 4{,}325.10^{0{,}00198t}$ (c_1)

$D_{SN} = 15{,}85.10^{0{,}00102t}$ (c_2)

$D_{SN} = 20{,}73.T^{1/2}e^{-\frac{2022}{T}}$ (c_R)

Température (° C.)	Lames 0,199, 0,105 et 0,051 mm.		Lames 0,097-0,099 et 1,027 mm.		Lame 0,307 mm.			
	D_{SN} lus sur la courbe expériment. (*a*)	D_{SN} calculés au moyen de la formule (a_1)	D_{SN} lus sur la courbe expérimentale *b*	D_{SN} calculés au moyen de la formule (b_1)	D_{SN} lus sur la courbe expérimentale *c*	D_{SN} calculés au moyen de la formule (c_1)	D_{SN} calculés au moyen de la formule (c_2)	D_{SN} calculés au moyen de la formule (c_R)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
200	—	8,25	—	—	—	—	—	—
225	9,3	9,3	—	—	—	—	—	—
250	10,8	10,45	—	—	—	—	—	—
275	12,2	11,8	—	—	—	—	—	—
300	13,8	12,3	—	—	—	—	—	—
325	15,7	15	—	—	—	—	—	—
350	17,4	16,9	26,2	26,5	21	21,2	—	20,15
375	19,4	19	29,2	29,2	23,9	23,7	—	23,3
400	21,5	21,4	32,2	32,2	26,5	26,85	—	26,1
425	24,3	24,1	35,3	35,6	30	29,8	—	30,27
450	27,4	27,1	39,1	39,3	33,5	33,6	—	34,05
475	31	30,5	43,2	43,25	38	37,4	—	38,0
500	34,8	34,4	47,2	47,3	42,5	42,35	—	42,2
525	39	38,8	52,7	52,85	47	46,9	—	46,5
550	44	43,7	58,2	58,35	52,5	53,3	—	51
575	49,2	49,7	64,3	04,4	57,2	58,9	—	55,6
600	55,3	55,5	71,3	71,3	62,5	66,8	65,3	60,5
025	—	—	—	—	67	—	69,2	65,4
650	—	—	—	—	72,2	—	73,5	70,4
675	—	—		—	77	—	78	75,7
700		—			81,5		82,65	81
725	—	—			86	—	87,7	86,4
750					91		92,9	92
775	—	—			95,5		98,4	97,6
800	—	—	—		101,4		104,5	103,3
825	—	—		—	108		111	109
850	—	—	—	—	114,5		117,4	115

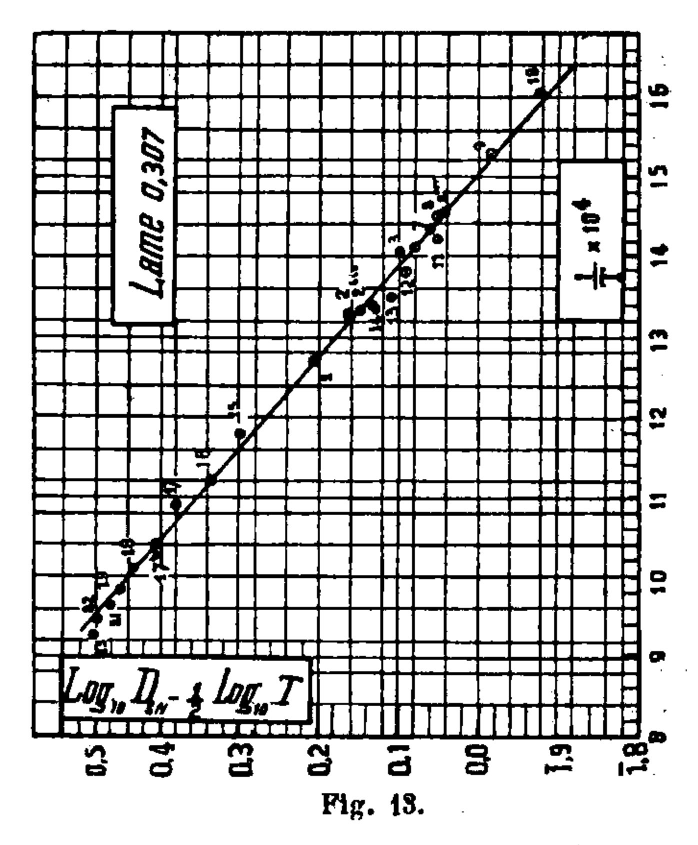


Fig. 13.

La représentation graphique des formules a_1 et b_1 donnent des courbes qui se confondent avec les courbes expérimentales a et b. La concordance est un peu moins bonne, mais néanmoins très satisfaisante entre la courbe c (*fig.* 10) et les courbes représentatives des fonctions (c_1), (c_2) et (c_R).

IIIe PARTIE. — INFLUENCE DE LA PURETÉ DU MÉTAL.

Les recherches dont nous avons publié les résultats dans le présent mémoire et dans le précédent, ont été faites avec des lames provenant de trois planches de palladium commercial d'origines différentes.

Or à la représentation graphique des « débits spécifiques » observés en fonction de la température nous avons obtenu trois courbes différentes, dont chacune correspond aux déterminations avec des lames de même origine (comparer les *fig.* 11 *b* du premier mémoire, 9 et 10 du présent mémoire. Comparer aussi les valeurs D_{SN} des colonnes (2) (4) et (6) du tableau XIII aux différentes températures. Voir aussi *fig.* 12).

Cela ne s'explique qu'en admettant que la perméabilité du palladium à l'hydrogène est fortement influencée par l'état de pureté du métal. Des expériences en cours, dont nous publierons prochainement les résultats, paraissent confirmer cette idée.

RÉSUMÉ.

Le présent mémoire fait suite à celui paru dans le *Bulletin de la Société Chimique* T **51**, p. 1462 ; 1932.

Nous exposons nos recherches sur la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium avec des lames de palladium du commerce de 0,097; 0,099; 1,027 et 0,304 mm. d'épaisseur qui provenaient les trois premières d'un même lingot (palladium *b*) la quatrième d'un autre lingot (palladium *c*) et nous y rapprochons nos résultats de ceux obtenus antérieurement par nous avec des lames de 0,199; 0,105 et 0,051 mm. (palladium *a*).

Le mémoire comprend trois parties.

1° *Influence de la pression.* — Cette partie se divise en deux paragraphes.

a) *Diffusion de l'hydrogène dans le vide.* Les expériences avec des lames de 0,097 et 0,099 mm. en faisant varier la pression de l'hydrogène entre quelques millimètres et la pression atmosphérique ont conduit à la formule : $D = KP^{0,56}$. (Celles faites antérieurement avaient conduit aux expressions : $D = KP^{0,7}$ (Winkelmann); $D = KP^{1}$ (Schmidt, Holt); $D = KP^{0,8}$ et $D = KP^{0,64}$ (1res expériences des auteurs).

Mais les essais avec la lame de 1,027 mm. sous des pressions comprises entre quelques millimètres de mercure et 26 kg à 490°-570° et 617° C ont conduit à la formule $D = KP^{0,5}$ trouvée avec tous les autres métaux dont on a étudié la perméabilité aux gaz.

b) *Diffusion de l'hydrogène d'une enceinte où il se trouve sous une pression* P *variable dans une autre enceinte pleine du même gaz sous une* pression *p*. Les essais faits avec la lame de 1,027 mm. aux températures de 493°, 570° et 617°C en faisant diffuser l'hydrogène dans une enceinte pleine de ce gaz sous la pression atmosphérique en donnant à P des valeurs comprises entre quelques millimètres de mercure et 26 kg, ont conduit à la formule : $D = K(P^{0,5} - p^{0,5})$.

2° *Influence de la température.* — *a*) Les mesures avec les lames de 0,097; 0,099 et 1,027 mm. (palladium *b*) faites entre 380 et 612° C ont indiqué des vitesses de diffusion dont la représentation graphique a donné une courbe de formule $D_{SN} = 6,607.10^{0,00172t}$ (b_1) alors que celles faites autrefois avec les lames de 0,199 ; 0,105 et 0,051 mm. (palladium *a*) entre 200 et 600° C avaient donné une courbe de formule $D_{SN} = 3,177.10^{0,00207t}$ (a_1).

b) Les essais avec la lame de 0,307 mm. qui ont été poussés jusqu'à 850° ont donné des résultats qui pour être exprimés par une formule exponentielle nécessite deux expressions :

$$D_{SN} = 4,325.10^{0,00198\,t} \quad (c_1)$$
$$D_{SN} = 15,85.10^{0,00102\,t} \quad (c_2)$$

valables la première entre 350° et 600° C, la seconde entre 600° et 850° C, mais qui s'expriment d'une façon très satisfaisante entre 350 et 850° C par la formule : $D_{SN} = 20,73.T^{1/2}.e^{\frac{-2022}{T}}$ (c_R).

(Application de la formule de Richardson).

3° *Influence de la pureté du métal.* — La comparaison des formules expérimentales (a_1), (b_1), (c_1), (c_2), (c_R) et celle des courbes expérimentales $D_{SN} = f(t)$ obtenues avec les lames :

de 0,199; 0,105 et 0,051 mm.	(Palladium	*a*)
0,097; 0,097 et 0,041 mm.	(—	*b*)
0,307	(—	*c*)

montre que la perméabilité du palladium à l'hydrogène est fortement influencée par l'état de pureté du métal.

En terminant cet exposé, nous tenons à exprimer toute notre gratitude aux Etablissements Marret-Bonnin-Lebel-Guieu et Cie, qui ont autorisé notre ami M. Ducret, chef de leurs Services techniques, à mettre du métal précieux à notre disposition et à faciliter notre tâche par tous les moyens en son pouvoir.

(Laboratoire d'Enseignement de Chimie générale. Sorbonne).

N° 113. — Sur les combinaisons moléculaires du tétrachlorure de titane; par F. EVARD.

(22.6.1933.)

Les cétones aromatiques donnent avec le tétrachlorure de titane des composés d'addition halochromes, dont la couleur est d'autant plus profonde que la chaîne des doubles liaisons conjuguées est plus longue. On décrit deux de ces composés d'addition : l'un jaune, avec la benzophénone $[Cl^4Ti\ O{=}C(C^6H^5)^2]$, l'autre, rouge clair, avec la benzylidène-acétophénone $\left[Cl^4Ti\left(O{=}C{<}{C^6H^5 \atop CH{=}CH.C^6H^5}\right)^2\right]$, tous deux étant très hygroscopiques.

P. Pfeiffer et ses collaborateurs (1) ont étudié les complexes que donnent les halogénures d'étain X^4Sn avec les molécules organiques en vue d'élucider la constitution des composés d'addition halochromes fournis par les molécules organiques oxygénées (tels que aldéhydes, cétones, etc.) avec les acides minéraux.

Les complexes obtenus ont tous une composition correspondant à la formule $X^4Sn.2R.CO.A$. Ceci s'interprète dans la théorie de Werner en considérant le carbonyle monocoordinent vis-à-vis de l'étain qui a un indice de coordination égal à 6. Ces complexes ont donc pour formule :

$$\left[X^4Sn\begin{matrix} \cdot\cdot O{=}C{<}{R \atop A} \\ \cdot\cdot O{=}C{<}{R \atop A} \end{matrix}\right]$$

(1) P. Pfeiffer, *Lieb. Ann. Chem.*, 1910, t. **376**, p. 285; 1911, t. **383**, p. **92**; 1913, t. **398**, p. 137; 1916, t. **412**, p. 253; Organische Molekül verbindungen, Encke, Stuttgart, 1927.

En ce qui concerne l'hexacoordinence de l'étain, Pfeiffer appuya ses conceptions sur une nouvelle série de recherches : laissant invariable l'additif organique, l'auteur ne modifia que la nature des radicaux X, en s'adressant non plus aux seuls tétrachlorure et tétrabromure d'étain, mais aux halogénures de mono, di, trialcoyl ou aryl étain, bref à la série :

$$X^4Sn,\ X^3SnR,\ X^2SnR^2,\ XSnR^3,\ R^4Sn$$

dans laquelle X peut être Cl ou Br, et le radical carboné R un méthyle, un éthyle ou un phényle. Quant à l'additif organique, Pfeiffer choisit la pyridine, qui possède la propriété de donner avec tous les corps précédents des combinaisons d'addition solubles dans un excès de pyridine et qui comprennent toutes une molécule de dérivé stannique pour deux de pyridine : ici encore ce fait s'interprète dans l'hypothèse de l'hexacoordinence de l'étain.

En ce qui concerne la liaison au carbonyle, les expériences déjà citées en apportent une preuve. En outre il est intéressant d'en rapprocher une série d'autres expériences récentes, faites sur le bromure d'aluminium et les polycétones. Pfeiffer a montré (2) que le nombre de molécules de bromure d'aluminium fixé sur de tels composés oxygénés est proportionnel au nombre de carbonyles de la cétone.

Enfin, la liaison à l'oxygène du carbonyle est pour Pfeiffer une conséquence des règles que suit l'absorption sélective dans les composés d'addition halochromes des substances carbonylées.

La chimie du tétrachlorure de titane est très peu riche jusqu'à présent en composés d'addition.

Le présent travail a pour objet de résumer les résultats obtenus jusqu'ici dans l'étude que nous avons entreprise des combinaisons moléculaires du tétrachlorure de titane avec les corps organiques.

De même que dans le cas de l'étain, c'est dans la série des cétones aromatiques que les phénomènes d'halochromie si remarquables, sont le plus net. Lorsqu'on fait agir le tétrachlorure de titane sur les cétones de la série suivante :

$$C^6H^5.CO.C^6H^5,\ C^6H^5.CH{=}CH.CO.C^6H^5,$$
$$C^6H^5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.C^6H^5,\ C^6H^5.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.C^6H^5,$$
$$C^6H^5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.C^6H^5$$
$$\text{et } C^6H^5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.CH{=}CH.C^6H^5$$

on obtient des colorations de plus en plus profondes, depuis le jaune clair jusqu'au noir violet foncé, ici encore l'allongement de la chaîne des doubles liaisons conjuguées produit un effet bathochrome.

Mais, avant de passer à l'étude de ces phénomènes, il fallait d'abord établir la composition des composés d'addition obtenus.

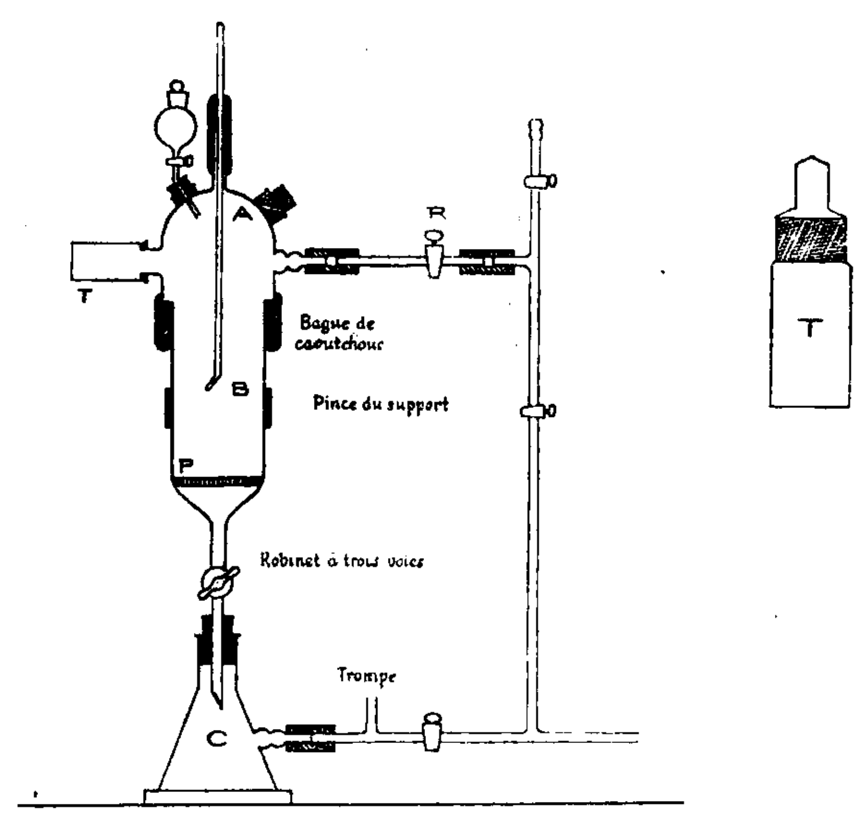
Ceux-ci sont très fragiles à la température ordinaire et très hygroscopiques, ce qui nécessite leur préparation dans un appareil parfaitement clos et où circule un courant de gaz inerte et sec.

(2) P. Pfeiffer, K. Kolbach et L. Haack, *Lieb. Ann. Chem.*, 1929, t. 460, p. 138.

Enfin il fallait aussi pouvoir réaliser les prises d'essai destinées à l'analyse sans que l'humidité atmosphérique les altérât. Après diverses tentatives, nous avons réalisé ces conditions avec l'appareil décrit ci-dessous. Il comprend trois parties. La partie supérieure A porte 7 tubulures, permettant l'introduction des réactifs et du gaz inerte (azote sec), celle d'un agitateur et la fixation de trois tubes tarés destinés aux prises d'essai.

La partie intermédiaire B est un entonnoir filtrant en pâte de verre.

La partie inférieure C est constituée par une fioie à filtration rapide.



Par le jeu des robinets qui sont schématisés sur cette figure, on peut à volonté ou bien faire barboter le courant gazeux dans les réactifs contenus en B et les agiter, ou bien exercer une pression sur la surface des liquides contenus en B et les filtrer.

Pour faire les prises d'essai destinées à l'analyse, après séchage complet du solide retenu par la plaque filtrante P, on ferme le robinet à trois voies et le robinet R, on sépare A B de C et on fait basculer l'appareil autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure. On peut alors faire tomber dans chacun des trois tubes T au moyen de l'agitateur quelques décigrammes de substance et tout en continuant le courant d'azote on retire les tubes T et les bouche rapidement.

L'analyse des échantillons se fait par hydrolyse : le tube taré où a été faite la prise d'essai est pesé, bouché, puis il est rapidement ouvert, placé debout dans un erlenmeyer et rempli rapidement d'acétone ou d'alcool pour dissoudre le complexe à analyser. On

ajoute environ 1 g. d'acétate ou de formiate de sodium, puis environ 200 cm^3 d'eau distillée bouillante pour quelques décigrammes de substance. Après une nuit de repos on filtre et dans le filtrat on dose gravimétriquement le chlore. L'analyse du titane se fait à l'état de TiO^2 en évaporant au bain-marie avec de l'acide nitrique fumant quelques décigrammes de complexe, puis calcinant jusqu'à poids constant. Les premiers résultats que nous fournirent cette méthode montraient une variation très nette de la composition du précipité en fonction des concentrations et des proportions des liquides réagissant. Les chiffres obtenus, parfaitement reproductibles, attribuaient aux précipités des formules dans lesquelles les composants n'entraient point en proportions stœchiométriques simples. D'autre part, l'expérience montre qu'en faisant réagir à volume constant des solutions équimoléculaires de tétrachlorure de titane et d'une cétone aromatique dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone, on obtient des précipités de coloration très variable. Ce fait rapproché des premiers résultats de l'analyse nous a fait penser que nous avions affaire à des mélanges de complexes. Comme ceux-ci sont rigoureusement insolubles dans tous les solvants que nous avons pu essayer (à l'exception de ceux qui présentent un hydrogène acide et qui détruisent alors le complexe), il fallait ou bien essayer une méthode physico-chimique pour suivre la précipitation des complexes (ce qui ne nous a fourni aucun résultat positif jusqu'à présent) ou bien essayer une sorte de précipitation fractionnée des complexes.

Nous avons ainsi isolé par ce dernier procédé deux nouvelles combinaisons moléculaires du tétrachlorure du titane, l'une avec la benzophénone, l'autre avec la benzylidène-acétophénone.

Combinaison avec la benzophénone. — Nous avons précipité une solution de 2 g. de benzophénone dans 10 cm^3 de benzène anhydre par 36 cm^3 d'une solution benzénique de tétrachlorure de titane à 10 0/0. Nous avons obtenu un précipité jaune clair qui a été abandonné au contact de la solution-mère pendant une nuit; après essorage, lavage et séchage de ce précipité dans l'appareil indiqué précédemment, nous avons obtenu une poudre jaune clair extrêmement hydrolysable que nous avons analysée.

Analyse. — Trouvé : I. Ti 0/0, 12,4; Cl 0/0, 38. — II. Ti 0/0, 12,7; Cl 0/0, 37,9. — Calculé pour $Cl^4Ti.OC(C^6H^5)^2$: Ti 0/0, 12,08; Cl 0/0, 38,1.

Ces résultats conduisent à la formule :

$$\left[Cl^4Ti \ldots O{=}C{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}\right]$$

Combinaison avec la benzylidène-acétophénone. — Nous avons procédé de même en faisant réagir deux solutions équimoléculaires l'une de tétrachlorure de titane, l'autre de benzylidène-acétophénone. On verse la première (une partie) dans la seconde (dix parties), et on obtient un précipité rouge brun foncé que l'on abandonne à la température ordinaire dans une fiole bouchée à l'émeri pendant un ou deux jours. Le précipité devient, peu à peu rouge

clair et on procède alors à son analyse comme ci-dessus, ce qui conduit aux résultats suivants ;

Analyse. — Trouvé : Ti, 0/0, 8,1; Cl 0/0, 23,5. — Calculé pour $Cl^4Ti.2C^{15}H^{12}O$: Ti 0/0, 7,92; Cl 0/0, 23,4.

La formule du complexe est donc :

$$\left[Cl^4Ti\left(O{=}C{<}{C^6H^5 \atop CH{=}CH.C^6H^5}\right)^2\right]$$

avec la coordinence 6 pour le titane. Dans ce cas, à la température ordinaire, il y a analogie complète avec le complexe correspondant de tétrachlorure d'étain. Les diagrammes de poudre faits sur ces deux complexes (M. G. Champetier) ne permettent point de mesures, et par conséquent d'affirmer s'il y a ou non isomorphisme.

(Laboratoire de Recherches de l'Institut de Chimie de l'Université de Paris.)

N° 114. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. V. Les réactions d'hydrolyse des phosphates dicalcique et tricalcique; par MM. A. SANFOURCHE et Jean HENRY.

(1.7.1933.)

Les recherches anciennes manifestent un désaccord entre divers savants au sujet de l'hydrolyse du phosphate dicalcique à froid, les uns la considérant comme prouvée, les autres affirmant qu'elle n'a pas lieu. Le présent travail montre qu'elle ne se passe que grâce à un amorçage préalable par une trace de phosphate tricalcique, l'un de ses produits de réaction. Elle ne peut d'ailleurs être séparée de l'hydrolyse du phosphate tricalcique lui-même, si bien que l'on est conduit d'une façon continue du phosphate dicalcique à l'hydroxyapatite.

Le phosphate dicalcique subit de la part de l'eau une action décomposante que l'on formule généralement ainsi :

(I) $$4PO^4HCa = (PO^4)^2H^4Ca + (PO^4)^2Ca^3$$

Il s'ensuit donc un dédoublement en phosphates monocalcique et tricalcique. Cette réaction présente un intérêt pratique à divers points de vue : 1° au cours de la fabrication du *phosphate précipité* qui, comme on le sait, est constitué essentiellement de phosphate dicalcique, il se produit fréquemment une « rétrogradation », c'est-à-dire une perte de solubilité dans le citrate d'ammonium, sur laquelle cette hydrolyse a une influence prépondérante ; 2° les réac-

tions des divers engrais phosphatés au contact des solutions du sol ne sont pas non plus sans subir les répercussions de ce phénomène.

D'autre part, d'un point de vue scientifique, la réaction apparaît plus complexe que nous ne l'avons écrite ci-dessus, parce qu'il vient s'y surajouter l'hydrolyse du phosphate tricalcique auquel elle donne naissance ; de plus, on doit noter les divergences existant entre les savants qui l'ont étudiée. Il n'y a pas de désaccord au sujet de la réaction à chaud ($T > 80°$), où l'hydrolyse ne fait pas de doute ; mais en ce qui concerne l'action de l'eau à la température ambiante, elle serait nulle d'après Joly et Sorel (1), ainsi que d'après Schloesing (2), tandis que Rindell (3) et Buch (4) l'ont formellement constatée. L'un des buts de nos expériences était de chercher à décider entre l'une et l'autre assertion. Le phosphate dicalcique utilisé était préparé suivant la méthode classique, par précipitation, au moyen d'une solution de chlorure de calcium pur, d'une solution de phosphate disodique additionnée d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour en amener le tiers à l'état monobasique ; on obtient ainsi un produit très pur, en lamelles nacrées, qui est séché à la température ambiante.

Nous avons constaté tout d'abord qu'à raison de doses comprises entre 0,1 g. et 10 g. $PO^4HCa, 2H^2O$ pour 1 litre d'eau, il n'y a aucune réaction, même après 10 jours de contact comprenant 6 heures d'agitation par jour ; on trouve en solution le phosphate dicalcique lui-même, à raison de 0,130 g. par litre (compté en sel anhydre, soit 0,164 g. en sel à $2H^2O$). Le désaccord avec les déterminations de Rindell, en particulier, était manifeste, puisque celui-ci constate une hydrolyse marquée aux doses de 1 g., 2 g., 10 g. et 14 g. ce que Buch observe également. L'état du phosphate dicalcique ne fournit aucune explication valable de ces discordances, car il s'agit dans tous les cas du sel à $2H^2O$, dont on ne connaît aucune variété allotropique ; la siccité plus ou moins parfaite est sans effet, car le produit même non séché, mais conservé humide après sa préparation, se comporte de la même façon. Nous avons supposé alors que la réaction avait peut-être besoin d'être amorcée par la présence de produits de décomposition, faute de quoi le sel demeure en faux équilibre en présence d'eau ; pour le vérifier, on a mis en suspension 2 g. de phosphate dicalcique dans 1 litre d'eau, à laquelle on a ajouté 0,050 g. de phosphate monocalcique ; d'autre part, à une suspension identique, on a ajouté quelques milligrammes de phosphate tricalcique. Dans le premier cas, il ne s'est rien passé, on n'a retrouvé en solution que le phosphate monocalcique introduit ; dans le second, au contraire, on a constaté la présence de 0,048 g. de phosphate monocalcique supplémentaire, provenant de l'hydrolyse : l'hypothèse faite était pleinement vérifiée.

L'explication des discordances dans les résultats des différents

(1) Joly et Sorel. *C. R.*, 1891, t. **118**, p. 738.
(2) Schloesing. *C. R.*, 1900, t. **131**, p. 214.
(3) Rindell. *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 112.
(4) Buch. *Z. anorg. Chem.*, 1907, t. **52**, p. 325.

auteurs devait par suite être cherchée dans la composition de la matière première : le phosphate dicalcique de Rindell, seul des auteurs précités qui donne une analyse de son produit, était légèrement basique, alors que le nôtre était plutôt un peu acide :

	Rindell	S et H	Théorie pour $PO^4HCa, 2H^2O$
P^2O^5	41,20 0/0	41,27 0/0	41,26 0/0
CaO....................	32,70	32,32	32,57
H^2O....................	26,20	—	26,17

Il est probable que là gît la cause des divergences, puisque l'hydrolyse à froid était restée controversée jusqu'aux expériences de Rindell, qui ont décidé en faveur de l'affirmative.

Nous avons ensuite entrepris des essais méthodiques pour chiffrer le taux de cette décomposition en fonction de la dose de sel, et en particulier pour rechercher si, comme dans le cas du phosphate monocalcique, il existe une limite inférieure de concentration, au-dessous de laquelle elle ne se produit pas. On a introduit dans des volumes de 1 litre d'eau exempte de gaz carbonique des doses de 0,1 g., 0,2 g., 0,5 g., 1 g., 2 g., 5 g. et 10 g. de phosphate dicalcique, auxquelles a été ajoutée une trace de phosphate tricalcique ; le tout a été abandonné 10 jours à la température ambiante, voisine de 20°, avec agitation fréquente, puis la solution a été analysée, avec les résultats suivants :

Poids de $PO^4HCa, 2H^2O$, dans 1 litre d'eau	Poids de sels en solution par litre	
	PO^4HCa	$(PO^4)^2H^4Ca$
0,1 g.	0,079 g.	0 g.
0,2	0,079	0,047
0,5	0,1115	0,100
1,0	0,1005	0,117
2,0	0,1135	0,102
5,0	0,1225	0,064
10,0	0,1225	0,053

L'hydrolyse, mesurée par la dose de sel monocalcique en solution, passe par un maximum, puis décroît pour tendre vers une valeur asymptotique ; elle ne se produit qu'à partir de la dose de 0,2 g. ; on doit donc admettre qu'elle ne peut avoir lieu que lorsqu'il subsiste un excès de phosphate dicalcique en dehors de celui susceptible de se dissoudre. Il faut observer qu'elle ne s'amorce qu'avec le phosphate tricalcique précipité ; nous n'avons pas réussi à la provoquer avec du phosphate naturel pulvérisé.

Examinons maintenant ce qui se passe lorsqu'on renouvelle l'eau un grand nombre de fois, afin d'observer les variations de composition de la phase solide et des solutions en présence. 5 g. de phosphate dicalcique cristallisé à $2H^2O$, additionnés d'une trace de phosphate tricalcique, ont été traités par 1 litre d'eau exempte de CO^2, à la température ambiante pendant 24 heures, dont 8 heures d'agitation continue ; la solution formée, ayant été séparée et analysée, le résidu solide est remis en suspension dans une nouvelle quantité d'eau agissant d'une façon identique, et ainsi de suite ; voici les éléments solubilisés au cours des 12 premiers traitements :

	Poids de sels en solution par litre	
	PO^4HCa	$(PO^4)^2H^4Ca$
1er traitement	0,0893 g.	0,0117 g.
2e —	0,0762	0,0667
3 —	0,0598	0,0468
4 —	0,0680	0,0961
5 —	0,0626	0,1560
6 —	0,0680	0,1570
7 —	0,0625	0,1690
8 —	0,0666	0,1670
9 —	0,0641	0,1410
10 —	0,0693	0,1384
11 —	0,0516	0,0365
12 —	0,0381	0,0045

Le phosphate mouocalcique provenaut de l'hydrolyse tombe à zéro au 13e traitement et aux traitements ultérieurs ; on trouve en solution à partir de ce moment du phosphate tricalcique, à la dose à peu près constante de 0,006 g. par litre, et du phosphate dical cique, dont la dose diminue assez lentement et progressivement de 0,027 g. au 13e traitement à 0,010 g. au 25e, pour devenir nulle à partir du 55e. Au moment de la cessation de formation du phosphate monocalcique, il reste encore dans la phase solide 0,444 g. de PO^4HCa : cette quantité est plus que suffisante pour participer à l'hydrolyse, car nous avons vu que le seuil de concentration est compris entre 0,1 g. et 0,2 g., or, non seulement cette réaction ne se manifeste pas, mais nous ne trouvons en solution qu'une quantité de sel très inférieure à celle qui représenterait la saturation. Il doit intervenir uue cause capable de modifier ses propriétés essentielles : nous croyons qu'on peut la trouver dans la formation du sel intermédiaire entre les phosphates di et tricalcique découvert par Jolibois (5), qui lui assigne pour composition P^2O^5, 2CaO, P^2O^5, 3CaO, $10H^2O$. Il est facile de calculer qu'après le 12e traitement il s'est formé 1,565 g. de phosphate tricalcique, quantité plus que suffisante pour capter sous la forme de ce sel intermédiaire la totalité du phosphate dicaicique restant ; même avant ce moment, cet effet s'est déjà fait sentir, puisque l'intensité de l'hydrolyse, mesurée par la dose de phosphate monocalcique en solution, a décliné dès le 7e traitement. Si bien que ce n'est plus l'hydrolyse du phosphate dicaicique que l'on étudie à partir du 13e traitement, mais bien le comportement d'un mélange du sel double avec le phosphate tricalcique en excès ; le sel double entre très lentement en solution, cependant le phosphate dicaicique se dissolvant un peu plus vite que le tricalcique, la phase solide s'enrichit en ce dernier. Après le 25e traitement, elle contient encore 12 0/0 de phosphate dicalcique, après le 55e, seulement des traces, puis elle ne varie plus qu'avec une extrême lenteur, et ce n'est qu'après le 61e que l'analyse la montre nettement plus basique que le tricalcique ; elle correspond à ce moment à la composition 3 $(PO^4)^2Ca^3$, 0,53 $Ca(OH)^2$, à peu près intermédiaire entre le tricalcique et l'hydroxyapatite, vers laquelle elle tend ; mais ce n'est pas une conséquence de l'hydrolyse depuis longtemps enrayée du phosphate dicaicique, c'est l'action de l'eau

(5) Jolibois. *C. R.*, 1919, t. 169, p. 1161.

sur le tricalcique qui s'y est substituée. Nous y reviendrons plus loin ; observons seulement ici qu'après le 55e traitement, on ne trouve plus de phosphate dicalcique en solution, tandis que la dose de tricalcique se relève légèrement de 0,006 g. à 0,009 g. ; l'enrichissement de la phase solide en hydroxyapatite est due simplement à l'élimination par dissolution du phosphate tricalcique qui l'accompagne.

En résumé, l'action de l'eau sur le phosphate dicalcique comprend un ensemble de phénomènes en partie simultanés, en partie successifs : 1° l'hydrolyse propre, d'après la réaction (I) ; 2° le phosphate tricalcique en provenant est susceptible d'entrer en réaction avec le phosphate dicalcique restant pour former le phosphate intermédiaire. De fait ce phosphate dicalcique, non seulement ne subit plus l'hydrolyse, mais encore n'entre en solution qu'à dose très inférieure à celle qu'il atteint quand il est seul ; 3° le phosphate tricalcique subit lui-même l'hydrolyse avec formation d'hydroxyapatite. La résultante de cet ensemble de réactions peut se représenter par l'équation :

$$14 PO^4HCa + 2 H^2O = 4(PO^4)^2H^4Ca + 3(PO^4)^2Ca^3, Ca(OH)^2$$

Jusqu'ici, nous avons étudié l'hydrolyse du phosphate dicalcique en présence de beaucoup d'eau et à froid ; il reste à examiner ce qui se passe lorsqu'il y a au contraire beaucoup de sel et peu d'eau, comme cela peut se produire au cours du séchage du phosphate précipité. Pour cela, à 1,25 g. de phosphate dicalcique, on ajoutait 3 cm³ d'eau distillée, ce qui forme une pâte assez fluide, qui était enfermée dans un flacon hermétiquement bouché, lequel était maintenu à température constante pendant une durée déterminée. Au bout du temps fixé, le flacon était brusquement ramené à la température ambiante par immersion dans l'eau froide, la pâte délayée dans un excès d'eau à 0°, filtrée et lavée à l'eau glacée exempte de CO^2, ce dernier traitement ayant été vérifié comme incapable de modifier l'équilibre dans le bref espace de temps nécessité par cette manipulation. L'analyse de la solution filtrée renseigne sur la marche de la décomposition : d'après le phosphate monocalcique trouvé provenant de l'hydrolyse, on calcule le taux de réaction, rapport du poids de sel décomposé au poids de sel mis en œuvre. Il est indiqué dans le tableau suivant :

	20°	50°	65°	75°	100°
Après 1 heure	—	—	—	2.40 0/0	7.02 0/0
2	—		3.27 0/0	2.84	7.02
3	—	—	—	3.06	—
16	—	2.23 0/0	3.27	6.68	—
24	1,37 0/0	2.40	3,27	6.20	—
48	1.55	2.40	—	—	—
5 jours	1.72	—	—	—	—

On constate que l'équilibre est atteint d'autant plus vite que la température est plus élevée, et toujours assez rapidement, sauf à 20°. Si on essaie de représenter cette décomposition limite en fonction de la température, on constate une discontinuité à 75°, où

elle augmente brusquement ; d'ailleurs, les résultats trouvés à cette température n'ont pas la régularité des autres, montrant qu'elle constitue une zone critique, probablement due au passage dn phosphate dicalcique à $2H^2O$ au phosphate anhydre.

Cette hypothèse a été confirmée par l'examen microscopique ; on a comparé avec le phosphate initiai les résidus solides des essais à 65°, à 75° et à 100° ; à côté des particules amorphes de phosphate tricalcique ; le résidu de 65° montre le même aspect que le phosphate initial, il est formé de longs prismes monocliniques (brushite) d'indice de réfraction 1,542 ; celui de 100° est nettement différent, les cristaux sont beaucoup plus petits et appartiennent au système triclinique, avec pour indices de réfraction 1,61 et 1,63 (monetite). On a vérifié qu'ils sont constitués par du phosphate dicalcique anhydre. Quant au résidu de 75°, il apparaît comme un mélange des deux autres formes ; cette température est donc bien celle de transition, ce qui explique l'irrégularité des résultats la concernant.

L'hydrolyse du phosphate tricalcique.

En dépit de son insolubilité presque absolue, le phosphate tricalcique subit de la part de l'eau une décomposition, phénomène connu depuis les recherches de Warrington (6) ; le processus de cette hydrolyse est resté assez obscur jusqu'au travail de Lorah, Tartar et L. Wood (7), qui ont étudié l'action de l'eau à 100° et constaté qu'elle aboutit à la formation d'hydroxyapatite avec libération d'acide phosphorique :

$$10(PO^4)^2Ca^3 + 6H^2O = 2PO^4H^3 + 3[3(PO^4)^2Ca^3,\ Ca(OH)^2]$$

Etant donné ce que nous avons dit plus haut de la superposition de cette hydrolyse et de celle du phosphate dicalcique, l'étude de cette dernière nous a conduits à reprendre quelques points de la première. Des essais ont été faits soit à la température ambiante, soit à 100°, en utilisant un phosphate préparé par précipitation d'une solution de phosphate disodique, additionnée d'un excès d'ammoniaque, par le nitrate de calcium ; le précipité est lavé par décantation jusqu'à disparition des ions NO^3 et NH^4. Il est à remarquer que l'on n'obtient pas ainsi le sel tricalcique pur, mais un corps plus basique, renfermant : $(PO^4)^2Ca^3 = 88,2$ 0/0, $Ca(OH)^2 = 2,0$ 0/0, eau = 9,8 0/0 ; c'est que l'effet hydrolytique s'est déjà exercé au cours des lavages.

1° A température ambiante, on met en suspension 1 g. de phosphate tricalcique dans 1 litre d'eau exempte de CO^2, qui est renouvelée après 24 heures de contact, dont 8 h. d'agitation, et analysée chaque lois ; voici les corps trouvés en solution au cours des traitements successifs :

(6) Warrington. *J. Chem. Soc.*, 1866, t. **19**, p. 296 ; et 1873, t. **26**, p. 983.
(7) Lorah, Tartar et Wood. *J. Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1097.

	$(PO^4)^2H^4Ca$	PO^4HCa	$(PO^4)^2Ca^3$
1er traitement...............	0,0163 g.	0,0190 g.	0 g.
2e —	0	0,0163	0,0031
3 —	0	0,0108	0,0062
4 —	0	0,0054	0,0062
5 —	0	0,0041	0,0046
6 —	0	0	0,0046
7 —	0	0,0027	0,0031
8 —	0	0,0027	0,0062
9 —	0	0	0,0015

Les traitements suivants n'enlevant plus que des traces presque indosables, l'essai est arrêté au 12e traitement ; seul, le premier a mis en solution du phosphate monocalcique, le produit normal de l'hydrolyse apparaît comme étant du phosphate dicalcique, et la réaction se formule ainsi :

$$4(PO^4)^2Ca^3 + 2H^2O = 2PO^4HCa + 3(PO^4)^2Ca^3,Ca(OH)^2$$

Mais ce phosphate dicalcique, qui se forme en quantités rapidement décroissantes, cesse de se manifester alors qu'il reste encore du tricalcique capable de lui donner naissance : à ce moment, la composition ne varie plus qu'avec une extrême lenteur, si même elle ne reste pas constante, car les traces de sel dissoutes par l'eau paraissent légèrement plus basiques que le phosphate tricalcique, mais comme il s'agit de 1 à 2 mg. seulement, il est difficile de leur assigner une composition exacte.

D'après les sels éliminés au cours des traitements successifs, on calcule que le résidu est formé à peu près de parties égales de phosphate tricalcique et d'hydroxyapatite, ce que vérifie l'analyse.

2° A 100°, on traite 5 g. par 1 litre d'eau exempte de CO^2, maintenue à l'ébullition pendant 5 heures ; cette eau est analysée et l'expérience recommencée de la même façon ; les sels passés en solution sont les suivants :

	$(PO^4)^2H^4Ca$	PO^4HCa	$(PO^4)^2Ca^3$
1er traitement...............	0,0085 g.	0,0040 g.	0
2e —	0,0306	traces	0
3 —	0,0139	traces	0
4 —	0,0023	0,0108	0
5 —	0,0011	0,0055	0
6 —	0	0	0,0015 g.
7 —	0,0011	0,0055	0
8 —	0	0	0,0031
9 —	0	0	0,0031

A la réaction qui avait lieu à froid et que l'on constate aussi à 100° par la formation de phosphate dicalcique, vient s'ajouter celle-ci, qui est prédominante :

$$7(PO^4)^2Ca^3 + 4H^2O = (PO^4)^2H^4Ca + 2[3(PO^4)^2Ca^3, Ca(OH)^2]$$

Le résidu tend vers la composition de l'hydroxyapatite, que nous n'avons pas atteinte parce que les traitements n'ont pas été prolongés, mais que Lorah, Tartar et L. Wood ont obtenue répondant sensiblement à la formule après des durées d'ébullition d'au moins 25 jours. Mais en ce qui concerne l'autre produit de l'hydrolyse, nous n'avons vérifié la réaction de ces auteurs ni à froid, ni à 100° ; ce n'est jamais de l'acide phosphorique qui passe en solution.

CONCLUSIONS.

L'hydrolyse du phosphate dicalcique ne se produit qu'en présence d'une trace de phosphate tricalcique servant à l'amorcer ; elle ne peut pas être étudiée isolément, car l'un de ses produits étant le phosphate tricalcique qui subit lui-même l'action de l'eau, les deux réactions se superposent, tendant vers l'hydroxyapatite comme produit final ; elles se compliquent de plus par la formation temporaire du sel intermédiaire de Jolibois.

On pourrait encore admettre que le phosphate tricalcique ne peut pas être obtenu par voie humide, et que le terme direct de l'hydrolyse du phosphate dicalcique est l'hydroxyapatite ; cette inexistence du phosphate tricalcique comme espèce chimique pure est soutenue par Danneel et Fröhlich (8) : elle peut paraître une opinion trop absolue, mais nous devons reconnaître qu'elle nous semble de plus en plus probable à mesure que nous approfondissons davantage les réactions des phosphates alcalino-terreux.

N° 115. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. VI. Un aperçu sur le superphosphate ; les lacunes de nos connaissances à son sujet ; par M. A. SANFOURCHE.

(1.7.1933.)

Exposé de la composition chimique et de l'état physique du superphosphate, indiquant les difficultés rencontrées pour tirer de l'analyse les renseignements nécessaires pour pénétrer sa constitution.

La réaction qui donne naissance au superphosphate, réduite à un schéma grossier, consiste dans l'attaque du phosphate tricalcique, élément essentiel des phosphorites naturelles, par l'acide sulfurique en proportion convenable pour aboutir au phosphate monocalcique :

$$(PO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = (PO^4)^2H^4Ca + 2SO^4Ca$$

On pourrait donc considérer en première approximation que le superphosphate est formé essentiellement de phosphate monocalcique et de sulfate de calcium ; mais bien d'autres substances entrent dans sa composition, provenant surtout des constituants secondaires des phosphorites, et pour une part moins importante, des impuretés de l'acide sulfurique. Dans un superphosphate normal, on rencontre couramment :

Le phosphate monocalcique, qui entre pour 23 à 30 0/0 suivant la richesse de la phosphorite utilisée ; accompagné de l'acide phosphorique libre, il apporte « l'acide phosphorique soluble dans

(8) DANNEEL et FRÖLICH. *Z. Elektrochem*, 1930, t. 36, p. 302.

l'eau » qui dans certaines contrées est le seul état auquel on attribue une valeur marchande, qui dans d'autres est tout au moins considéré comme ayant une valeur supérieure à celle des autres formes de l'acide phosphorique. Le phosphate monocalcique est en majeure partie contenu dans la phase solide du superphosphate, mais une portion notable se trouve cependant en solution saturée dans la phase liquide.

Le phosphate dicalcique, se rencontre en quantité faible, mais non négligeable ; il constitue, avec le phosphate monocalcique, l'acide phosphorique libre et les phosphates terreux en tout ou en partie, la portion appelée « acide phosphorique soluble dans le citrate » ou acide phosphorique assimilable.

Le phosphate tricalcique, dont la proportion toujours faible va décroissant à mesure que mûrit le superphosphate, est contenu dans le résidu inattaqué, soit que le cœur de quelques grains trop gros de phosphate ait échappé à l'action de l'acide, soit que l'enrobage par d'autres sels les ait protégés.

L'acide phosphorique libre, se trouve sous forme de solution relativement concentrée dans la phase liquide. Il provient de l'excès voulu d'acide sulfurique lors de la fabrication, mais il a aussi une autre origine. Son dosage est parmi ceux qui ont motivé le plus grand nombre de recherches, et nous verrons que son extraction constitue à elle seule un problème délicat.

Le sulfate de calcium, constitue environ la moitié du poids du superphosphate ; nous montrerons ultérieurement qu'il est loin d'être le corps inerte que l'on considère généralement ; son degré d'hydratation, dont on saisit tout de suite l'importance en ce qui concerne l'état physique du superphosphate a été fort discuté. Les superphosphates dits doubles, triples, concentrés, qui sont fabriqués en attaquant les phosphates naturels par l'acide phosphorique, ne contiennent que peu ou pas de sulfate de calcium, et leurs propriétés physiques en sont complètement transformées.

Le fer et *l'aluminium* ainsi que *le chrome* dont on rencontre des quantités minimes, mais dosables, se trouvent, pour la portion attaquée, à l'état de phosphates dans la phase liquide, et pour le reste, à l'état de sesquioxydes libres ou combinés dans la gangue : malgré leur dose relativement faible, le fer et l'aluminium ont une grande influence sur la constitution physique du superphosphate, et même sur les résultats analytiques.

Le magnésium, dont certaines phosphorites (Gafsa) contiennent jusqu'à 0,50 0/0, se retrouve en proportion correspondante dans le superphosphate, ordinairement en solution dans la phase liquide.

Les métaux alcalins, particulièrement le sodium, peuvent se rencontrer dans le superphosphate : leur source est généralement l'acide sulfurique, lorsque la fabrication de celui-ci comporte l'emploi, directe du nitrate de sodium, mais de petites quantités peuvent provenir de la phosphorite.

Le fluor, constituant normal de l'apatite contenue dans les phosphorites, est en partie éliminé à l'état de fluorure de silicium lors de leur attaque par l'acide sulfurique ; mais une proportion importante reste dans le superphosphate. On s'est peu inquiété d'en

connaître l'état, se bornant à supposer qu'il demeurait dans la gangue sous forme de fluorure de calcium, isolé ou constituant encore l'apatite avec le phosphate tricalcique ayant échappé à l'attaque.

De petites quantités de *chlore* accompagnent quelquefois le fluor, apportées par la phosphorite.

La silice est pour la majeure partie à l'état de sable quartzeux, mais une fraction pouvait se trouver dans la phosphorite sous forme de silicates; lors de l'attaque sulfurique, cette dernière est éliminée plus ou moins complètement à l'état de fluorure de silicium, tandis que le quartz est à peine touché.

La matière organique, témoin de l'origine animale des phosphorites, subsiste en grande partie dans le superphosphate, à l'état de combinaisons inconnues. Un bon nombre de dosages de carbone nous ont montré une teneur en cet élément comprise entre 0,50 et 1 0/0 ; cela peut correspondre à une teneur double en matière organique, celle-ci se trouvant probablement à un état de condensation avancée.

D'autres corps se rencontrent fréquemment à dose très faible dans les superphosphates, apportés soit par la phosphorite, comme *l'iode* et le *manganèse*, soit par les impuretés de l'acide sulfurique, comme les *composés nitrés*, *l'arsenic*, *le sélénium*, etc.; du point de vue qui nous occupe, il ne semble pas qu'ils puissent intervenir dans la constitution du superphosphate, à cause de leur proportion infime, mais on leur a parfois attribué une influence sur la végétation. Ceux qui attacheraient un intérêt particulier à cet aspect du sujet trouveront une liste très complète de ces éléments dans une étude récente de Hill, Marshall et Jacob (1), qui les ont identifiés et dosés dans diverses phosphorites américaines et dans l'acide phosphorique qui en est extrait.

Nous ne ferons que mentionner les carbonates et l'acide sulfurique libre, qui ne doivent pas se trouver dans un superphosphate bien fabriqué; les premiers indiqueraient un manque d'acide, le second, un excès, ou bien une attaque incomplète soit par mauvais contact, soit par suite d'une finesse insuffisante du phosphate.

Au point de vue physique, l'aspect du superphosphate est celui d'une bouillie au moment de sa fabrication, d'une masse solide plus ou moins plastique tant qu'il est encore frais, c'est-à-dire pendant une période de durée variable pendant laquelle se poursuivent les réactions, enfin d'une poudre grenue quand il est sec. En réalité, si sec qu'il paraisse, il retient toujours une phase liquide en proportion très variable (de quelques unités à 20 0/0), et nous apprendrons plus tard qu'il peut s'y ajouter une phase colloïdale dont l'influence est certainement grande sur l'aspect extérieur et les qualités physico-mécaniques. Une petite fraction de cette phase liquide peut être extraite par une pression énergique du superphosphate s'il n'est pas trop sec; on recueille ainsi un volume, de l'ordre du cm^3 par kg., d'un liquide vert dont voici quelques analyses:

(1) Hill, Marshall et Jacob, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, t. 24, p. 1064.

	1	2	3	4
Densité à 20°	1,440	1,440	1,477	1,463
P^2O^5 total	33,0 0/0	30,0 0/0	32,8 0/0	30,7 0/0
P^2O^5 libre	18,0	9,5	15,5	11,8
Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3	4,0	5,9	2,8	1,9
CaO	2,5	2,0	3,0	3,9
MgO	—	—	1,1	1,4
Alcalis (en Na^2O)	—	—	1,2	0,6

1. — Superphosphate pressé le jour de sa fabrication ; 2. — Le même pressé après 15 jours ; 3. — Autre superphosphate pressé 1 jour après sa fabrication ; 4. — Le même que 3, pressé après 6 jours.

Il est assez probable que la solution recueillie par expression ne représente pas exactement la phase liquide telle qu'elle existe dans le superphosphate ; 1° à cause de l'adsorption sélective des constituants de la phase liquide par les éléments solides à surface très développée, où les actions capillaires doivent être inteuses ; 2° par suite des transformations que peut provoquer le mode d'extraction, en effet, Spring (2) a montré que les phosphates monobasiques de calcium, de sodium et lithium, soumis à une compression énergique, libèrent une certaine quantité d'acide phosphorique en laissant un résidu plus basique. Malgré ces restrictions, les chiffres donnés plus haut montrent qu'il doit se produire une concentration de certains éléments dans la phase liquide.

En somme, on pourrait croire que la constitution du superphosphate est bien connue, car on n'ignore aucun des corps qu'il renferme ; cependant, on n'en sait que peu de chose, quelque étonnant que cela paraisse quand on songe au grand nombre de savants et d'industriels qui, depuis près d'un siècle, se sont intéressés à cette question. On peut penser que les raisons de cette ignorance relative sont de deux sortes : 1° l'analyse élémentaire n'est que d'un faible secours auprès de celui qu'apporteraient des analyses immédiates concernant les divers composés dans l'état même où ils existent ; mais on ne connaît guère de méthodes appropriées à cette fin. Celles qui sont le plus couramment pratiquées n'ont qu'une valeur conventionnelle ; très utiles pour les transactions commerciales, elles ne peuvent qu'induire en erreur si l'on prétend en tirer des conclusions d'ordre scientifique : c'est ainsi qu'il serait illusoire de considérer comme du phosphate dicalcique la portion insoluble dans l'eau et soluble dans le citrate, ou de prétendre calculer le phosphate monocalcique d'après la différence entre l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique libre. Si l'on considère de plus que la plupart des traitements analytiques altèrent ou transforment le produit étudié, on peut dire que les méthodes d'analyses actuellement en vigueur (3) ne sont pas aptes à faire connaître la constitution véritable du superphosphate (4). 2° Certains des composés présents dans le superphosphate ne peuvent pas, au point de vue de leurs réactions, être considérés comme s'ils étaient

(2) Spring, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1907, t. **21**, p. 91.

(3) En France, ces méthodes sont réglementées par le Rapport au Ministre de l'Agriculture de janvier 1897.

(4) Cameron et Bell, U. S. Départ. of Agric. Bureau of Soils, bull. 41 et 42. Aita, *Ann. Chim. applic.*, 1918, t. **10**, p. 45.

isolés : ils ne sont pas sans action les uns sur les autres, ce qui complique non seulement l'étude de la constitution, mais encore l'analyse. Les exemples de ce fait se présentent aussitôt qu'on cherche à approfondir quelque peu la question, et nous en signalerons plusieurs dans la suite ; le plus typique est l'action du sulfate de calcium, que l'on pourrait supposer inerte, sur la décomposition hydrolytique du phosphate monocalcique, étudiée dans un mémoire précédent. L'allure de cette décomposition est complètement modifiée lorsqu'elle a lieu en présence de sulfate de calcium, ce qui est le cas lorsqu'on traite le superphosphate par l'eau ; on trouvera plus loin l'exposé des recherches concernant ce phénomène.

En résumé, pour tâcher d'étendre nos connaissances sur le superphosphate, nous nous sommes orientés dans les deux directions suivantes :

1° Nous avons étudié les causes de perturbation des méthodes d'analyse, et tâché d'y remédier quand nous l'avons cru possible ; nous avons cherché parfois à en établir de plus exactes ou de plus commodes, ou à tirer un meilleur parti des anciennes.

2° Nous avons fabriqué des superphosphates purs ou des constituants partiels du superphosphate, ce qui simplifiait le problème par l'élimination des corps secondaires, et permettait de vérifier les méthodes d'analyses à l'abri de leur influence. Ces corps secondaires étaient ensuite étudiés à l'état isolé, puis en mélange avec le superphosphate pur.

N° 116. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. VII. La décomposition du phosphate monocalcique par l'eau en présence du sulfate de calcium; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(1.7.1933.)

L'hydrolyse du phosphate monocalcique, précédemment étudiée, voit son allure complètement modifiée en présence de sulfate de calcium semi-hydraté, son intensité étant fonction directe de la proportion de ce sel. La raison en paraît être la formation d'un sel double trouvé par ailleurs à l'état naturel.

Des constatations précédemment exposées à propos de l'action de l'eau sur le phosphate monocalcique on pourrait se croire en droit de déduire que la décomposition de ce sel ne peut avoir lieu ni dans la phase liquide du superphosphate, où l'acide libre paraît plus que suffisant pour l'empêcher, ni dans la solution provenant du traitement par l'eau au cours de l'analyse, dont la concentration est voisine de celle au-dessous de laquelle l'hydrolyse ne s'exerce pas. Mais des expériences directes sont venues démentir cette prévision : des superphosphates exempts de matières étrangères, formés en attaquant par l'acide sulfurique du phosphate

tricalcique pur, se sont trouvés renfermer du phosphate dicalcique, ainsi que de l'acide libre en proportion supérieure à celle calculée. Cela résultait évidemment de la décomposition du phosphate monocalcique, ce qui amène à supposer une modification de sa limite d'équilibre sous l'influence d'un facteur nouveau, qui n'intervenait pas dans notre première étude concernant le sel pur. Dans le cas présent, ce ne peut être que le sulfate de calcium prenant naissance en même temps que le phosphate monocalcique. Les expériences suivantes ont mis son action hors de doute, et ont servi en même temps à établir à quel hydrate de ce sel il faut l'attribuer.

Nous avons formé des solutions reproduisant celles que l'on obtient lorsque l'on dose dans un superphosphate l'acide phosphorique libre et l'acide phosphorique soluble dans l'eau; on sait que le mode opératoire consiste à épuiser 1,25 g. de superphosphate par des volumes successifs de 15 cm³ d'eau, en achevant le lavage sur filtre jusqu'à un volume total de 125 cm³. Si l'on prend un superphosphate à 14 0/0 de P^2O^5 soluble dans l'eau et 2,5 0/0 de P^2O^5 libre, les 15 premiers cm³, supposés capables d'entraîner toute la partie soluble, fournissent une solution contenant, pour 100 g. d'eau :

PO^4H^3	0,263 g.
$(PO^4)^2H^4Ca$	1,580

C'est sur de telles solutions, faites synthétiquement, que nous avons opéré; observons d'abord qu'elles restent limpides, la présence d'acide libre empêchant toute décomposition. Elles ont été additionnées de 4,45 g. de sulfate de calcium, soit à l'état de semi-hydrate, soit à l'état de gypse, soit constitué par des proportions équivalentes de ces deux hydrates. On a agité 2 heures, filtré, et dosé l'acide libre, ce qui a donné :

Témoin	0,293 g.	PO^4H^3
Addition de SO^4Ca, 1/2 H^2O	0,521	—
— SO^4Ca, 2H^2O	0.318	—
— semi-hydrate + gypse	0.348	—

L'influence du sel semi-hydraté est très nette et se traduirait en calculant comme on a coutume de le faire dans l'analyse des superphosphates, par une majoration de P^2O^5 libre égale à 1,99 0/0 ; au contraire, celle du gypse est faible, et ne se traduirait que par une majoration de 0,22 0/0.

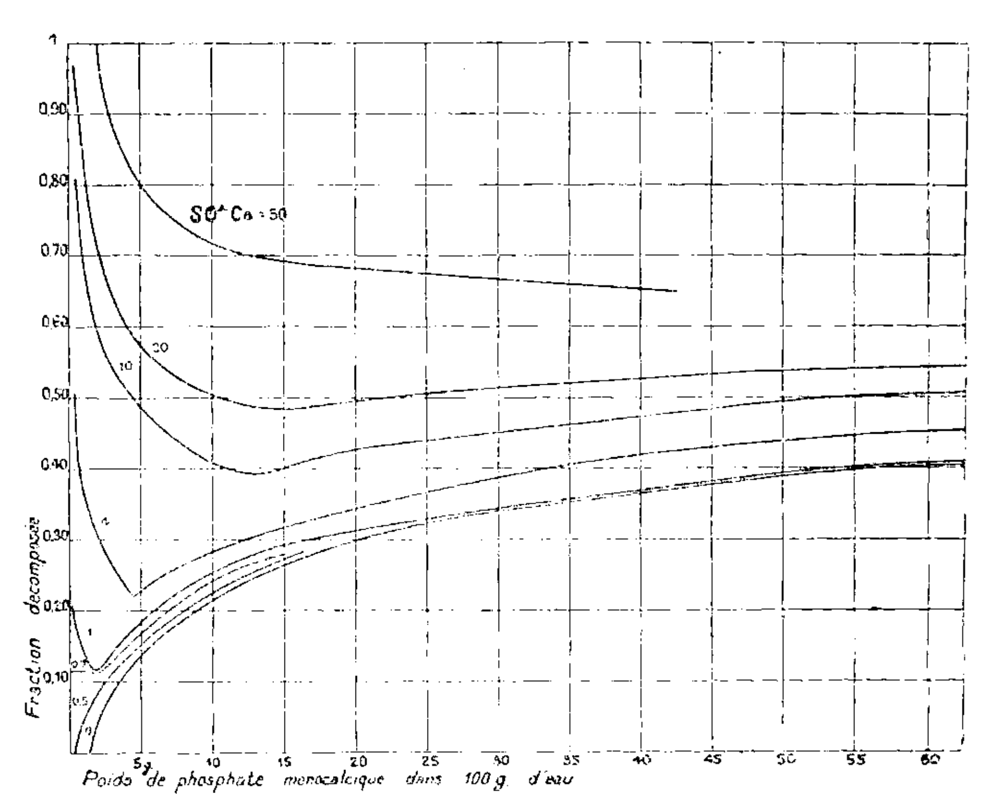
La dose de 4,45 g. de sulfate de calcium est celle qui correspond à la proportion habituelle de ce corps dans le superphosphate, et elle dépasse de beaucoup celle susceptible de se dissoudre dans la solution ci-dessus; si on l'abaisse à 0,25 g., dose complètement soluble, on ne constate aucune augmentation de l'acide libre; c'est l'indice d'une influence nulle sur la décomposition du phosphate monocalcique.

Il en résulte cette conclusion assez inattendue que c'est la portion non dissoute du sulfate de calcium semi-hydraté qui modifie le phénomène étudié; il ne s'agit donc pas d'un changement de solvant, comme on aurait pu le croire *a priori*.

Nous avons ensuite entrepris l'étude méthodique de la décomposition du phosphate monocalcique en présence de doses croissantes de sulfate de calcium semi-hydraté; la méthode était identique à celle utilisée précédemment, et a fourni les résultats suivants :

		Rapport $\frac{(PO^4)^2H^4Ca \text{ décomposé}}{(PO^4H)^2H^4Ca \text{ total}}$
SO^4Ca = 0,5 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,25 0/0	0
	0,50	0,015
	1	0,052
	2	0,083
	5	0,153
	15	0,272
SO^4Ca = 0,7 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,25	0,115
	1	0,115
	1,5	0,115
	2	0,112
	3	0,131
	5	0,169
	7,5	0,223
	10	0,246
	15	0,275
SO^4Ca = 1 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,25	0,195
	0,50	0,182
	1	0,145
	1,5	0,119
	2	0,116
	2,5	0,123
	5	0,184
	15	0,292
	20	0,310
	25	0,326
	40	0,370
	60	0,408
	70	0,416
SO^4Ca = 4 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,50	0,468
	1	0,372
	2	0,307
	4	0,232
	4,33	0,221
	5	0,227
	6	0,245
	10	0,270
	15	0,312
	20	0,345
	25	0,366
	40	0,426
	60	0,452
SO^4Ca = 10 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,50	0,787
	1	0,722
	2	0,595
	5	0,489
	10	0,409
	20	0,427
	40	0,473
	60	0,505
SO^4Ca = 20 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 0,50	0,945
	1	0,847
	2	0,710
	5	0,573
	10	0,505
	20	0,496
	40	0,527
	60	0,543
SO^4Ca = 50 0/0	$(PO^4)^2H^4Ca$ = 2	1
	5	0,804
	10	0,717
	20	0,683
	40	0,653

Les courbes ci-jointes, tracées au moyen de ces nombres, présentent diverses particularités.



Nous avons signalé que la décomposition du phosphate monocalcique en solution pure revêt une allure opposée à celle des autres sels décomposables par l'eau, puisque la fraction dissociée croît avec la concentration. Mais lorsqu'il est additionné d'une quantité suffisante de sulfate de calcium semi-hydraté, il rentre dans la normale, comme le montre la courbe relative à $SO^4Ca =$ 50 0/0. Pour des doses moindres que 50 0/0, chaque courbe est constituée par deux branches se réunissant pour former un minimum : la première indique que, pour les faibles concentrations en phosphate monocalcique, la marche de la décomposition se conforme à celle de la généralité des autres sels, décroissant en intensité à mesure que croît la concentration. La seconde branche reproduit l'allure anormale de la décomposition du phosphate monocalcique pur, avec une limite plus élevée pour des doses croissantes de sulfate de calcium.

Cette même allure de l'ensemble de la courbe se conserve, avec des minima de plus en plus bas, jusqu'à la dose de 1 0/0 de sulfate de calcium; avec 0,7 0/0, la première branche est horizontale et suivie d'un minimum à peine marqué; enfin, pour la dose de 0,5 0/0, la courbe n'est formée que d'une seule branche, semblable à celle relative au phosphate pur, mais un peu plus élevée pour les faibles concentrations, et tendant à la rejoindre vers 20 0/0.

Action d'un excès d'acide libre. — Ces expériences sur l'influence du sulfate de calcium semi-hydraté ont été répétées en présence d'un excès d'acide phosphorique libre; nous avons constaté que

celui-ci, à la dose à laquelle il se trouve normalement dans le superphosphate, ne suffit pas à empêcher la décomposition du phosphate monocalcique. C'est ainsi qu'une solution formée de 0,8 g. d'eau et 0,614 g. PO^4H^3, en présence de 2,50 g. de phosphate monocalcique cristallisé et de 5,25 g. de sulfate de calcium semi-hydraté (la proportion de ces divers corps est à peu près celle où ils se trouvent dans un superphosphate) montre à l'analyse l'apparition de 0,116 g. PO^4H^3 supplémentaire dû à la décomposition du phosphate monocalcique. La proportion d'acide libre introduit correspond cependant à une teneur de 4,7 0/0 dans un superphosphate, ce qui n'empêche pas la décomposition d'en faire apparaître 0,78 0/0 de plus.

On s'explique ainsi la présence simultanée, dans le superphosphate, de phosphate dicalcique et d'acide phosphorique libre à une concentration relativement élevée.

Action de quelques autres sels. — Nous avons recherché si d'autres sels peuvent exercer une action identique, nous adressant particulièrement au chlorure de calcium, au nitrate de calcium et au sulfate de sodium; l'effet de ce dernier n'est pas nul, mais provient uniquement de la formation de sulfate de calcium par double décomposition avec le phosphate monocalcique. Le nitrate de calcium n'a pas d'influence sensible; il en est de même du chlorure de calcium dans les solutions renfermant un excès d'acide phosphorique. Dans les solutions pures de phosphate monocalcique, il exerce une action légère à la dose de 0,8 0/0, une action marquée à la dose de 14,5 0/0 : c'est ainsi que, à la saturation en phosphate monocalcique, il fait passer la limite de décomposition de 0,407 à 0,607. Mais on a alors affaire à un tout autre solvant que l'eau pure, tandis qu'en ce qui concerne le sulfate de calcium, il agit surtout à des doses surpassant de beaucoup sa faible solubilité, qui n'est que de 1 0/0 pour le semi-hydrate, de 0,2 0/0 pour le gypse.

Les causes de l'action du sulfate de calcium. — L'influence du sulfate de calcium apparaît donc comme spécifique de ce sel; on peut l'attribuer à une combinaison de gypse et de phosphate dicalcique qui, soustrayant plus ou moins ce dernier à l'action dissolvante de l'acide phosphorique, favoriserait la décomposition du phosphate monocalcique en entravant la réaction inverse. Lors de la première publication abrégée de nos recherches sur ce sujet (1), nous avions émis l'hypothèse de la formation de cristaux mixtes entre les deux sels, ne voulant pas faire état de l'existence d'un sel double que nous avions isolé à deux reprises, mais que nous n'avions pu retrouver par la suite; il avait pour formule $2(PO^4HCa.2H^2O), SO^4Ca.2H^2O$. Depuis cette époque, Schadler a découvert dans des dépôts de guano un sel double $PO^4HCa, SO^4Ca.4H^2O$, dont Halla a confirmé l'individualité par la spectrographie de rayons X, et pour lequel on a proposé le nom d'ardéalite (2). Une telle combinaison entre deux sels peu solubles ne doit

(1) SANFOURCHE et FOCET, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1652.
(2) HALLA, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. **44**, p. 659.

se former que lentement par leur simple contact en milieu aqueux, mais on conçoit qu'elle doit être grandement facilitée si les deux constituants prennent naissance simultanément : c'est ce qui est réalisé lors de l'action de l'eau à la fois sur le phosphate monocalcique, produisant du phosphate dicalcique, et sur le sulfate semi-hydraté, produisant du gypse.

Conséquences au point de vue analytique. — Le fait que le traitement du superphosphate par l'eau provoque dans la plupart des cas la décomposition du phosphate monocalcique, montre que le dosage de l'acide phosphorique libre dans la solution aqueuse est forcément entaché d'erreur par excès. Il faut donc rejeter l'extraction par l'eau, à laquelle doivent se substituer des solvants ne provoquant pas de décomposition. Leur étude fera l'objet d'un prochain exposé.

N° 117. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. — VIII. L'action de l'eau sur les phosphates de fer et d'aluminium; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(1.7.1933.)

Étude de la formation des phosphates basiques de fer par hydrolyse des phosphates acides, et des conséquences de ce phénomène sur les résultats de l'analyse du superphosphate.

Le fer et l'aluminium présents dans le superphosphate s'y trouvent en partie à l'état de sesquioxydes dans la gangue restée inattaquée, en partie à l'état de phosphates complexes ou simples. Ces derniers ne revêtent probablement pas l'état de sels bien définis, si tant est que ceux-ci existent vraiment dans la longue liste que donnent les Traités anciens, et que les ouvrages récents ramènent à trois ou quatre (1) ; c'est dire qu'il serait malaisé de leur attribuer des propriétés caractérisées. Une cependant est commune à la plupart : c'est leur décomposition par l'eau, qui enlève de l'acide et laisse un résidu plus basique.

On peut se demander quelle est la répercussion de cette action de l'eau sur les résultats de l'analyse des superphosphates. Une première réponse à cette question est fournie par l'analyse du précipité qui se forme dans la liqueur filtrée provenant de l'épuisement par l'eau en vue du dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Ce précipité, très léger, constitue un louche que l'on doit faire disparaître par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, d'après le fascicule des méthodes officielles d'analyse des engrais (2), indication reproduite par la plupart des auteurs d'ouvrages sur les engrais. Le texte dit : « Il est à remarquer que

(1) PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, Masson, 1933, t. 9, p. 845.
(2) Rapport au Ministre de l'Agriculture, Janvier 1897.

lorsqu'on fait la dissolution du superphosphate par l'eau, on obtient souvent une liqueur louche; les eaux de lavage ont mis en suspension des matières siliceuses. Pour obvier à cet inconvénient, il est convenable d'ajouter au liquide, avant d'en compléter le volume, quelques gouttes d'acide chiorhydrique. »

Nous avons épuisé 40 g. d'un superphosphate à 16,26 0/0 P^2O^5 soluble dans l'eau et 5,64 0/0 de P^2O^5 libre, au moyen d'une quantité d'eau correspondant à celle employée au cours de l'analyse. Le louche produit dans la solution filtrée a été abandonné au repos, puis lavé, séché et calciné. Le poids d'insoluble était de 0,129 g. soit 0,325 0/0 de superphosphate, et son analyse a donné :

SiO^2	Néant	Al^2O^3	Néant
P^2O^5	0,0568 g.	Ca	Traces
Fe^2O^3	0,0707 g.	Mg	Néant

Les « matières siliceuses » sont totalement absentes, et le précipité se présente comme un phosphate de fer de composition :

$$P^2O^5, 1,10\ Fe^2O^3$$

C'est un phosphate plus basique que le triferrique, que rien ne permet de considérer comme un composé défini. Il est assez remarquable qu'il ne soit pas accompagné d'alumine, les phosphates de ces deux bases étant considérés comme doués de propriétés très voisines.

Avant la formation du précipité, le fer est en solution, à un état que l'on peut estimer être le phosphate monobasique, puisque le méthylorange est l'indicateur utilisé pour le dosage de l'acidité libre. La décomposition subie, qui peut se représenter d'une façon générale par :

$$(PO^4)^3H^6Fe = PO^4Fe + 2PO^4H^3$$

se traduit par une élévation du P^2O^5 libre, au détriment du P^2O^5 soluble eau; le P^2O^5 soluble seulement au citrate est également majoré, l'assimilable demeurant le même. Mais ce qui se passe après la filtration n'est que la fin du phénomène, et l'on est en droit de penser qu'il commence dès que l'on traite par l'eau le superphosphate. C'est ce que nous avons étudié en nous adressant à un phosphate de fer pur, et nous avons étendu cette étude au phosphate d'aluminium.

Phosphate de fer.

Le phosphate de fer a été préparé par double décomposition entre le phosphate disodique et le sulfate ferrique, lavé par décantation, puis sur filtre jusqu'à élimination des sels solubles et séché à 50° jusqu'à poids constant. Il offre alors la composition suivante :

P^2O^5	35,4 0/0	Fe^2O^3	35,9 0/0

Soit P^2O^5, 0,9 Fe^2O^3, 5,6 H^2O.

La méthode a consisté à former des solutions de constitution

analogue à la phase liquide de superphosphates d'acidité croissante (solution de PO^4H^3 de concentration convenable, saturée de phosphate monocalcique), et à y dissoudre des proportions fixées de phosphate de fer. Puis on les a étendues d'eau dans le même rapport que cela se produit au début de l'analyse, lorsque 1,25 g. de superphosphate est traité par 15 cm³ d'eau, et on a examiné les réactions provoquées par cette dilution.

Acide libre = 1,42 0/0. — A une solution réalisée comme ci-dessus, on ajoute du phosphate de fer à une dose représentant 0,65 g. de Fe^2O^3 par 100 g. de superphosphate : l'acidité initiale se trouve en partie saturée par la basicité du phosphate de fer, et il est facile de calculer l'acidité restante du mélange, définie par rapport au méthylorange : elle est égale à 1,42 P^2O^5 0/0. Puis on étend d'eau à 1110 cm³, ce qui, pour la masse traitée, représente les 15 cm³ du premier lavage de l'analyse. Dès les premiers cm³ il se forme immédiatement un précipité abondant.

Après 24 heures de repos, on filtre et analyse le précipité, qui a pour composition : P^2O^5. 0,88 Fe^2O^3, $n\,H^2O$. Il reste en solution 0,062 g. Fe^2O^3, soit 0,07 0/0 de superphosphate.

Le même essai est recommencé en dissolvant une dose moitié moindre de phosphate de fer ; la dilution provoque encore une précipitation, et il reste en solution 0,067 g. Fe^2O^3, quantité très voisine de la précédente.

Acide libre = 2,46 0/0. — On a introduit dans la solution phosphorique une dose de phosphate de fer représentant 0,80 Fe^2O^3 0/0 de superphosphate. On dilue à 1060 cm³. La précipitation commence dès 350 cm³ et le précipité a pour composition : P^2O^5, 0,87 Fe^2O^3, $n\,H^2O$. Il reste en solution 0,125 g. Fe^2O^3, soit 0,14 0/0 de superphosphate.

Acide libre = 3,44 0/0. — La quantité de phosphate de fer dissoute correspond à 0,93 Fe^2O^3 0/0 de superphosphate. On étend à 910 cm³. La précipitation commence à 600 cm³, le précipité a pour composition : P^2O^5, 0,86 Fe^2O^3, $n\,H^2O$. Il reste en solutiou 0,200 g. Fe^2O^3, soit 0,26 0/0 de superphosphate.

Acide libre = 3,73 0/0. — La quantité de phosphate dissous correspond à 0,85 Fe^2O^3 0/0. Etendu à 1020 cm³, le précipité apparaît à 600 cm³. Comme d'après les essais précédents il semble avoir une composition constante, il n'a pas été analysé. Fe^2O^3 resté en solution = 0,238 g. soit 0,28 0/0 de superphosphate.

Acide libre = 5,72 0/0. — La quantité de phosphate dissous correspond à 1,08 Fe^2O^3 0/0. Etendu à 815 cm³. La précipitation ne commence qu'après 5 minutes. Fe^2O^3 resté en solution = 0,70 0/0 de superphosphate.

Cette série d'essais montre que, pour chaque concentration en acide libre, il s'établit après dilution un équilibre caractérisé par la présence dans la solution diluée d'une quantité constante de fer. D'autres expériences avec des doses exagérées de phosphate de fer ont confirmé cette constatation ; il est inutile de les exposer en détail, car elles ne répondent pas à des cas pouvant se présenter dans la pratique.

Le phénomène d'hydrolyse porte donc sur une masse de phos-

phate de fer d'autant plus grande qu'il y a plus de fer dans la phase concentrée initiale. Il en résulte que la majoration d'acidité que provoque cette dissociation est sous la dépendance de deux facteurs : elle croît lorsque la proportion de fer augmente ; elle décroît à mesure que l'acidité libre est plus élevée.

Ces constatations auraient pu être prévues qualitativement *a priori*, mais les déterminations ci-dessus permettent de mesurer la décomposition du phosphate de fer. Nous avons vu en effet que, pour une acidité donnée, la proportion de fer maintenue en solution après dilution est constante ; on peut donc calculer, pour chacune des phases liquides étudiées plus haut, la proportion de fer précipitée par dilution. De plus, la composition du phosphate basique de fer qui se forme a été trouvée constante à très peu de chose près : P^2O^5, 0,87 Fe^2O^3 : la réaction à partir du phosphate monoferrique, écrite plus haut d'une façon générale, peut s'expliciter ainsi :

$$P^2O^5,\ 0{,}333\ Fe^2O^3 = 0{,}617\ P^2O^5 + 0{,}383\ (P^2O^5,\ 0{,}87\ Fe^2O^3)$$

C'est-à-dire que 1 g. Fe^2O^3 dans le précipité majore l'acide libre de 1,645 P^2O^5. Cet oxyde de fer ayant été calculé comme il est dit ci-dessus, on peut en déduire la majoration d'acide.

Par exemple, prenons l'acidité libre de 1,42 0/0 ; nous avons établi qu'après dilution l'équilibre correspond à 0,067 g. Fe^2O^3 en solution. Si nous avions dans la phase concentrée 0,75 0/0 Fe^2O^3, il en aura été précipité $0{,}750 - 0{,}067 = 0{,}683$ g. ce qui majorera l'acidité libre de $1{,}645 \times 0{,}683 = 1{,}12$ 0/0. En se basant sur les concentrations en acide libre étudiées plus haut, on peut établir le tableau suivant pour les teneurs de 0,75, de 0,50 et de 0,25 Fe^2O^3 0/0 :

	Majoration d'acidité due à		
	0,75 Fe^2O^3 0/0	0,50 Fe^2O^3 0/0	0,25 Fe^2O^3 0/0
Acide libre = 1,42 P^2O^5 0/0	1,13 0/0	0,71 0/0	0,30 0/0
— 2,46 —	1,00	0,39	0,18
— 3,19 —	0,80	0,38	0
— 3,73 —	0,77	0,36	0
— 5,72 —	0,08	0	0

Il va sans dire que ces observations ne peuvent s'appliquer aux superphosphates qu'avec certaines restrictions : les essais ont été effectués avec des solutions pures, alors que le sulfate de calcium et les constituants secondaires du superphosphate peuvent exercer quelque influence sur l'équilibre. De plus, celui-ci ne s'établit pas toujours immédiatement, la précipitation se faisant parfois attendre un certain temps, et au cours d'une analyse conduite comme à l'habitude, les filtrations peuvent être achevées avant que l'hydrolyse du phosphate de fer ait fait sentir son plein effet. Il y a bien des chances cependant, pour qu'elle s'achève sous l'effet des lavages ultérieurs sur filtre, comme on va le voir.

Action de lavages réitérés. — Cette action a été étudiée sur le même phosphate de fer que ci-dessus, P^2O^5, 0,9 Fe^2O^3, dont on a pris 0,290 g. qui ont été broyés dans un mortier en présence d'un volume d'eau déterminé, puis jetés sur filtre ; après égouttage le

résidu était traité de la même façon, et ainsi de suite. Dans les solutions, on vérifiait la réaction au méthylorange, indication purement qualitative, et on dosait l'acide phosphoriquc par la méthode au phospho-molybdate.

Le tableau suivant indique les résultats trouvés :

Nombre de lavages	Volume d'eau	Acidité au méthylorange	P^2O^5 en solution
1	20 cm³	faible	0,0008 g.
2	20	—	0,0014
3	20	très faible	0.0011
4	20	faible	0.0010
5	20	—	0,0010
6	100	presque nulle	0,0020
7	100	nulle	0,0014
8	100	—	0,0010
9	100	–	0,0009
10	100	-	0,00085
11	100		0,00195
12	100		0.0015
13	100		0,0013
14	100	–	0,0011
15	100	-	0,0007

On voit que ce phosphate de fer, intermédiaire entre le dibasique et le tribasique et voisin de ce dernier, est néanmoins décomposé par l'eau, qui entraîne un phosphate sensiblement monométallique, et laisse un résidu de plus en plus basique : son analyse effectuée après le dernier traitement, lui assigne pour formule P^2O^5, 1,075 Fe^2O^3, et il continue cependant à céder à l'eau des éléments acides. L'anhydride phosphorique total entraîné correspond à 0,018 g. au total, soit 17,5 0/0 de celui du produit traité. La solution n'est pas constituée par l'acide phosphorique, comme on l'a quelquefois affirmé, mais par du phosphate monoferrique.

En résumé, le phosphate de fer en solution dans la phase liquide du superphosphate subit de la part de l'eau une action partagée en trois périodes :

1° Lors du premier lavage du superphosphate, il y a précipitation d'un phosphate plus basique et mise en liberté d'acide ; cette action est d'autant plus intense que la proportion de fer est plus élevée et l'acidité libre plus faible ;

2° Le phosphate insoluble ainsi formé, subissant sur le filtre des lavages répétés, devient encore plus basique et abandonne un phosphate soluble sensiblement monobasique ; cette action est toujours faible ;

3° Par dilution de la solution de premier délayage avec l'eau des lavages ultérieurs, il se produit encore une hydrolyse du phosphate de fer dissous, précipitant du phosphate plus basique ; cette action est d'autant plus faible que l'acidité libre est plus élevée.

Phosphate d'aluminium.

Il a été préparé par double décomposition entre le phosphate disodique et le nitrate d'aluminium, filtré, lavé et séché à 50°. Il contient :

P^2O^5................ 42,7 0/0 ‖ Al^2O^3................ 27,8 0/0

D'où la composition P^2O^5, 0,91 Al^2O^3, 5,5 H^2O. Suivant le mode opératoire déjà décrit, il a été dissous dans des solutions reproduisant la phase liquide de superphosphates à acidité de plus en plus élevée.

Acidité libre = 1,10 0/0. — Dans la solution acide concentrée, on dissout une quantité de phosphate d'alumine correspondant à 0,75 Al^2O^3 0/0 de superphosphate ; en supposant qu'il s'y trouve à l'état monobasique, l'acidité réelle serait 1,10 0/0. On étend à 1140 cm³. Il ne se produit aucun précipité, même après plusieurs jours.

On recommence en forçant la dose de phosphate dissous jusqu'à équivaloir à 1,31 Al^2O^3 0/0 : l'acidité réelle est alors nulle, l'acide initial se trouvant exactement saturé par le phosphate introduit. Par dilution, il se forme un précipité, mais seulement après 3 h.; il reste en solution 0,90 0/0 Al^2O^3.

Acide libre = 2,30 0/0. — On a dissous 4,51 g. de phosphate, soit 1,31 0/0 Al^2O^3, ce qui amène l'acidité réelle à 2,30 0/0. On dilue à 1140 cm³ sans qu'il se manifeste aucun phénomène.

Il est inutile d'expérimenter sur des solutions plus acides, qui *a fortiori* ne subiront pas de dissociation. Le phosphate d'aluminium se comporte donc très différemment du phosphate de fer.

Action de lavages réitérés. — Ils sont effectués absolument de la même manière qu'avec le phosphate de fer, en opérant sur 0,275 g. de phosphate d'aluminium :

Nombre de lavages	Volume d'eau	Acidité au méthylorange	P^2O^5 en solution
1	20 cm³	sensible	0,0043 g.
2	20	—	0,0025
3	20	faible	0,0018
4	20	—	0,0015
5	20	—	0,0008
6	100	sensible	0,0025
7	100	nulle	0,00195
8	100	—	0,0026
9	100		0,0021
10	100		0,00225
11	100	—	0,0025
12	100	—	0,0019
13	100	·	0,00155
14	100	—	0,0018
15	100	—	0,0010

Le P^2O^5 entraîné est égal au total à 0,031 g. soit 26,4 0/0 de celui mis en œuvre; l'hydrolyse est plus marquée que dans le cas du phosphate de fer.

Il résulte de ces essais que le phosphate d'aluminium ne se comporte pas comme le phosphate de fer : en solution dans l'acide phosphorique, il n'est pas hydrolysé par dilution, sauf pour des concentrations qui ne se présentent pas dans la pratique. Traité directement par l'eau, il subirait peu à peu une décomposition analogue à celle du phosphate de fer, et même plus marquée au début, mais cela est sans effet sur l'analyse puisque, restant en solution, il n'est pas retenu sur le filtre et échappe donc à l'action de ces lavages réitérés. Ces différences de propriétés expliquent

que le précipité formé dans l'eau de lessivage de superphosphate ne soit constitué que de phosphate de fer exempt d'alumine.

Ajoutons que les phosphates de fer et d'aluminium séchés à 200° au lieu de 50° ne sont pas moins solubles dans l'acide phosphorique, bien que plus lentement, et que par suite toutes les autres propriétés étudiées subsistent.

Répercussions sur l'analyse.

La dissociation hydrolytique du phosphate de fer a une double répercussion sur les résultats analytiques : elle fait apparaître l'acidité plus élevée qu'elle n'est en réalité, elle diminue le P^2O^5 soluble dans l'eau. Ce dernier effet est évité par l'acidification que prescrit la méthode, mais le premier subsiste. Son intensité serait grande dans le cas de superphosphates peu acides et riches en fer; mais la dernière condition est rarement remplie avec les garanties actuellement exigées quant à la teneur en fer des phosphorites. Cependant, nous avons vu que le seul fait de la formation du louche pendant la filtration, abstraction faite de ce qui a pu se passer lors de la première action de l'eau, a occasionné une majoration de P^2O^5 libre de 0,33 0/0, avec une précipitation de 0,17 Fe^2O^3 0/0.

Le phénomène va diminuant d'importance avec l'âge du superphosphate : un produit vieux de 2 mois, avec 4,90 0/0 P^2O^5 libre, ne donne qu'un louche assez faible, et la répartition du fer est la suivante :

Dans le soluble eau réel....	$Fe^2O^3 = 0,21$ 0/0 de superphosphate.
Dans le precipité...........	0,09
Dans le soluble citrate......	0,21

Un produit vieux de 8 mois ne donne plus de louche et contient :

Dans le soluble eau...............	$Fe^2O^3 = 0,15$ 0/0
Dans le soluble citrate............	0,63

Il semble qu'on se trouve en présence d'une insolubilisation progressive et naturelle du fer primitivement en solution dans la phase liquide même du superphosphate, phénomène en relation possible avec la formation de complexes qui seront étudiés ultérieurement ; l'action décomposante de l'eau trouve donc de moins en moins d'aliment.

N° 118. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. — IX. Le dosage de l'acide phosphorique libre du superphosphate ; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(1.7.1933.)

Comparaison des méthodes utilisées pour le dosage de l'acide libre dans le superphosphate, spécialement au point de vue des réactions que les solvants utilisés à l'extraction peuvent lui faire subir. Emploi du formiate d'éthyle à cette fin.

Dans le superphosphate, l'acide phosphorique libre ne fait pas partie des constituants dont le dosage, servant de base à des transactions commerciales, est réglé par des méthodes officielles. Sa détermination n'en est pas moins d'une utilité évidente : d'abord pour le fabricant qui, ayant intérêt à solubiliser au maximum le phosphate naturel, serait porté à exagérer l'acidité de ses produits, et doit par suite être en possession de méthodes exactes pour la mesurer et la maintenir à un taux aussi modéré que possible; ensuite pour l'agronome, qui doit s'inquiéter des réactions du superphosphate sur les constituants du sol. Le dosage de l'acide libre s'opère par titrage volumétrique, après extraction au moyen d'un solvant approprié, suivie de filtration pour éliminer l'insoluble ; dans la solution, on effectue le titrage en présence de méthylorange, seul indicateur qui convienne, puisqu'il s'agit d'évaluer seulement l'acide libre, c'est-à-dire la 1re fonction de PO^4H^3.

Les nombreux auteurs ayant étudié le sujet se sont surtout préoccupés du titrage lui-même, à cause de la difficulté, réelle ou supposée, d'appréciation du virage du méthylorange dans les conditions de cette analyse ; en réalité, ce n'est qu'une question d'habitude, et un opérateur exercé l'exécute avec une exactitude satisfaisante. En revanche, l'extraction soulève de plus graves problèmes à cause des phénomènes de décomposition des sels qu'elle peut provoquer, phénomènes qui ont été précisés dans les mémoires précédents en ce qui concerne l'action de l'eau; on a proposé d'assez nombreux solvants organiques aux lieu et place de celui-ci. Nous examinerons l'action de quelques-uns d'entre eux sur les principaux constituants du superphosphate susceptibles de réagir.

Parmi les liquides utilisés, il faut tout d'abord écarter ceux qui ne sont pas de véritables solvants, c'est-à-dire qui ne sont pas miscibles avec la phase liquide du superphosphate; de ce nombre sont les hydrocarbures, tels que l'éther de pétrole, et aussi l'éther ordinaire (oxyde d'éthyle), bien que recommandé par Herzfelder et Aita (1). Si, suivant la technique de ce dernier, on traite le superphosphate sur filtre par l'éther anhydre, l'extraction n'est jamais complète, comme on s'en rend compte en multipliant les traitements : le 7e lavage enlève encore de l'acide phosphorique, et on n'a aucun critérium capable d'indiquer à quel moment on doit s'arrêter. Si l'on broie le superphosphate avec l'éther dans un mortier, il y a prise en masse avec formation de gros grumeaux ne se laissant pas pénétrer par l'éther. On peut parer à cet inconvénient en séchant préalablement le superphosphate en présence d'acide sulfurique concentré; il est alors mouillable par l'éther, mais l'état du produit a été sérieusement modifié par le séchage, et l'acide libre n'est plus du tout celui qui existait dans le superphosphate tel quel. D'ailleurs, l'éther anhydre est incapable d'extraire même une solution phosphorique imprégnant un support inerte tel que du sable lavé aux acides, ce qui condamne la méthode.

Parmi les liquides capables de jouer le rôle de solvants véri-

(1) AITA. La préparation rationnelle des superphosphates. *Ann. Chim. Applic.*, 1918, t. 10, p. 45.

tables, nous avons retenu : l'eau, souvent employée dans les laboratoires français et américains ; l'alcool absolu (méthode de Jones, appliquée par l'Union des Fabricants allemands de superphosphate); l'acétone, utilisée par les Stations agronomiques allemandes, recommandée et étudiée par bon nombre d'auteurs (2) (3); le formiate d'éthyle. Ce dernier corps a été essayé parce que nous tenions à expérimenter sur un ester, pour des raisons qui seront exposées un peu plus loin; le choix en est assez restreint, car leur miscibilité avec l'eau décroît rapidement à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente, aussi est-on obligé de se confiner dans les premiers termes. C'est le formiate d'éthyle qui nous a paru le mieux convenir, en dépit de sa volatilité : il peut se mêler à 10 0/0 de son volume d'eau et de solution phosphorique, ce qui est suffisant.

Nous avons examiné l'action de ces solvants sur les constituants du superphosphate susceptibles de subir une hydrolyse c'est-à-dire, essentiellement le phosphate monocalcique et les phosphates de fer. Pour l'eau, on connaît déjà son effet sur ces sels; nous avons exposé nos études à ce sujet. Il s'y ajoute de plus la mise en solution du fluosilicate de calcium, sel neutre par lui-même, mais qui, lors du titrage réagira comme un acide; c'est un point sur lequel nous reviendrons plus tard. Pour ces diverses raisons, l'eau ne saurait donner de résultats exacts dans le dosage de l'acide phosphorique libre, même avec addition d'oxalate de potassium, suivant la méthode de Schucht. L'alcool absolu, l'acétone anhydre et le formiate d'éthyle peuvent *a priori* être supposés sans action sur la phase solide du superphosphate; mais on ignore comment ils se comportent vis-à-vis des sels ci-dessus en solution dans la phase liquide. On se doute seulement qu'ils doivent les précipiter. Il est bien évident que, si l'on définit l'acidité libre par rapport au méthylorange, un solvant idéal doit, en extrayant l'eau et l'acide phosphorique, laisser les sels dissous à l'état monobasique. Ce point, qui avait déjà retenu l'attention de Pratolongo (4) a été spécialement examiné par nous.

Mode opératoire. — L'épuisement ayant été effectué avec un volume convenable de solvant, il n'est pas indifférent d'opérer le titrage d'une façon ou d'une autre. L'expérience nous a montré que que si l'on se borne à étendre d'eau le liquide organique et à titrer cette solution, on peut être victime de causes d'erreur diverses.

1° L'acétone est miscible à l'eau, mais diminue son pouvoir ionisant, ce qui n'est pas sans action sur le titrage de l'acide phosphorique; cela peut abaisser de 0,15 à 0,35 le chiffre trouvé ; si celui-ci est de l'ordre de 3 0/0 c'est une erreur qui risqne de dépasser le 1/10 de sa valeur. L'acétone peut aussi se combiner

(2) L. Schucht. L'acide libre dans le superphospbate. *Z. angew. Chem.*, 1905, t. **18**, p. 1020.

(3) P. M. G. Shuey. Dosage de l'acide libre dans le superphosphate *Ind. Eng. Chem.*, 1925, t. **17**, p. 269.

(4) V. Pratolongo. Recherches chimico-techniques sur le superphosphate. *Ann. chim. Applic.*, 1916, t. **6**, p. 51.

avec le phosphate monocalcique, mais la combinaison se décomposant par l'eau ne doit pas influencer le titrage (5).

2° Le formiate d'éthyle étant peu soluble exige une quantité d'eau assez considérable ; en présence de cette eau et de l'acide phosphorique, il peut subir une saponification mettant en liberté de l'acide formique, d'où erreur par excès très variable. Cette saponification peut même se produire au cours de l'épuisement du superphosphate et elle est fonction du temps, aussi ne faut-il pas prolonger le contact plus de quelques minutes ; elle est alors négligeable.

Pour éviter ces causes de perturbation, il faut, au lieu d'étendre d'eau le solvant utilisé, l'évaporer lentement, de préférence à la température ordinaire, sous l'action d'un courant d'air superficiel et en évitant que l'humidité ambiante, condensée par le froid dû à l'évaporation donne naissance à des gouttes pouvant couler dans le solvant. Lorsque toute odeur de formiate d'éthyle a disparu, le résidu est étendu d'eau et titré par la soude en présence de méthylorange :

Action des solvants sur la solution de phosphate monocalcique

La solution prise comme type a pour composition :

PO^4H^3 libre	= 8,95 0/0
$(PO^4)^2H^4Ca$	24,25
Eau	66,80

On opère sur une quantité pesée de l'ordre de 0,3 g. représentant à peu près la phase liquide de 2 g. de superphosphate.

1° Alcool. — La prise est traitée dans un petit flacon bouché par 20 cm³ d'alcool absolu ; il se forme instantanément un précipité restant longtemps en suspension. On filtre et on prélève une partie aliquote du filtrat, dont on évapore l'alcool en étendant d'eau et portant à l'ébullition, puis on procède au titrage volumétrique, au moyen de la soude en présence de méthylorange. Nous avons pris soin de nous assurer qu'il n'y a pas de perte sensible d'acide phosphorique sous forme d'éthers éthyliques au cours de l'ébullition. On trouve ainsi une majoration de l'acidité libre réelle, qui, exprimée suivant la notation habituelle de l'analyse du superphosphate, se traduirait par environ 0,30 0/0 de P^2O^5 libre en trop. L'analyse du précipité provoqué par l'addition d'alcool montre qu'au lieu d'être constitué uniquement par du phosphate monocalcique, il renferme autour de 15 0/0 de phosphate dicalcique. Donc l'alcool absolu décompose sensiblement le phosphate monocalcique en le précipitant, majorant d'autant l'acidité libre véritable.

2° Acétone. — On opère comme ci-dessus ; l'addition d'acétone à la solution provoque après quelques instants un précipité ne se déposant pas facilement, qu'on sépare par filtration, en évitant l'évaporation du solvant. Une partie aliquote est prélevée, l'acétone éliminée par évaporation à la température ambiante, le résidu est

(5) L. SCHUCHT. L'industrie du superphosphate et les méthodes d'analyse. *Z. angew. Chem.*, 1906, t. 19, p. 183.

repris par l'eau et titré. On trouve une faible majoration de l'acidité libre réelle, n'excédant pas l'erreur admissible. L'analyse du précipité le montre formé de phosphate monocalcique accompagné de 5 0/0 de phosphate dicalcique. L'acétone décompose donc légèrement le phosphate monocalcique en le précipitant.

3° Formiate d'éthyle. — Même mode opératoire; le formiate ne précipite pas instantanément le phosphate monocalcique, mais lorsque la précipitation est commencée, celui-ci se dépose rapidement, si bien qu'il n'est pas nécessaire de filtrer pour prélever une partie aliquote. On procède au titrage après évaporation; d'autre part, on pèse et analyse le précipité. On constate ainsi qu'il est constitué par du phosphate monocalcique pur cristallisé avec une molécule d'eau, en quantité égale à celle contenue dans la prise traitée; on retrouve l'acidité titrée directement sur le témoin, quoique avec un léger déficit dont nous n'avons pu encore expliquer la cause. Donc le formiate d'éthyle extrait l'acide phosphorique libre, en précipitant le phosphate monocalcique sans le décomposer.

En conclusion de cette série d'essais, on peut admettre que les solvants étudiés, agissant sur le phosphate monocalcique dissous dans l'eau, le précipitent ; mais cette précipitation est accompagnée d'une décomposition libérant de l'acide phosphorique et du phosphate dicalcique, si le solvant renferme des groupes oxhydryles. L'alcool en contient, d'où décomposition assez avancée. L'acétone sous sa forme cétonique $CH^3.CO.CH^3$, n'en contient pas ; mais il est connu qu'elle renferme une petite proportion de son isomère énolique $CH^3.COH.CH^2$, avec lequel elle est en équilibre : d'où légère décomposition. Le formiate d'éthyle $HCOO.C^2H^5$ ne peut en contenir ; pas de décomposition. On voit maintenant la raison qui nous a déterminés à utiliser un ester comme solvant : c'est l'absence assurée d'oxhydryles.

L'action hydrolysante n'a lieu que sur la solution de phosphate monocalcique et non sur le même corps cristallisé et sec, ainsi que des expériences directes nous l'ont montré. Elles nous ont aussi permis de constater qu'il est totalement insoluble dans le formiate d'éthyle et l'alcool absolu, et très légèrement soluble dans l'acétone : 0,003 g. dans 100 cm³.

Action des solvants sur la solution de phosphate de fer. — Cette solution a été préparée en dissolvant dans l'acide phosphorique étendu du phosphate de fer pur fabriqué par précipitation et soigneusement lavé. Sa composition le montrait voisin du triferrique :

$$Fe^2O^3,\ 1,12P^2O^5,\ 7H^2O$$

Les proportions choisies sont telles que, le phosphate de fer étant supposé ramené à la monobasicité, il reste encore un excès d'acide phosphorique libre. La solution possède ainsi la composition calculée suivante :

PO^4H^3 libre............................	11,90 0/0
Phosphate monoferrique $(PO^4)^3H^6Fe$...	15,00 (12,70 suivant notation : Fe^2O^3, 2 P^2O^5)
Eau..	73,10

L'action de l'alcool n'a pas été essayée, ce solvant donnant déjà de mauvais résultats avec le phosphate monocalcique.

1° Acétone. — Une prise de la solution étant traitée par l'acétone, il se forme immédiatement un précipité; il est séparé par filtration, et l'acidité titrée après évaporation de l'acétone. On constate une forte majoration de l'acide phosphorique libre; au lieu de 1,26 0/0 (en considérant la prise traitée comme correspondant à 100 g. de superphosphate), on trouve 1,75 0/0, le précipité offre la composition suivante : Fe^2O^3, 1,48 P^2O^5, 5,88 H^2O.

C'est très sensiblement du phosphate diferrique. Donc, l'acétone précipite de la solution du phosphate diferrique, ce qui majore l'acide phosphorique initial d'une quantité égale à celle libérée par la réaction :

$$Fe^2O^3, 3P^2O^5 = Fe^2O^3, 1{,}5P^2O^5 + 1{,}5P^2O^5$$

2° Formiate d'éthyle. — L'addition de formiate d'éthyle à la solution ne provoque d'abord aucun phénomène apparent; mais au bout de 2 ou 3 minutes, il se sépare sur les parois une phase d'apparence visqueuse. On agite 5 minutes, laisse reposer, filtre et prélève une partie aliquote du liquide éthéré, qui est évaporé à sec, repris par l'eau et titré. On retrouve très sensiblement la proportion d'acide phosphorique libre qui existait dans la solution initiale; deux essais successifs ont donné le même résultat : 1,26 0/0.

Le précipité déposé sur les parois est lavé à plusieurs reprises au formiate d'éthyle, qui n'enlève plus que des traces d'acide, puis séché dans un courant d'air sec jusqu'à poids constant; il forme alors une masse amorphe, mi-sirupeuse, très hygroscopique, de composition Fe^2O^3, 2,62 P^2O^5, nH^2O. C'est un phosphate de fer voisin du monoferrique. Donc, le formiate d'éthyle précipite, sinon du phosphate monoferrique, au moins un sel de composition peu différente, et ne majore sensiblement pas l'acide phosphorique libre réel.

L'action de l'eau a été étudiée dans un précédent mémoire ; nous mentionnerons seulement qu'un essai parallèle aux deux précédents, avec l'eau comme solvant, a fait apparaître une acidité de 2,13 0/0.

L'effet de ces trois solvants sur la solution acide de phosphate monoferrique peut se résumer ainsi :

	P^2O^5 0/0	Nature du précipité
Réel	1,23	
Trouvé par le formiate d'éthyle	1,26	Voisin du monoferrique
— l'acétone	1,76	Diferrique
— l'eau	2,13	Voisin du triferrique

Action des solvants sur le superphosphate synthétique ou industriel. — Ayant ainsi examiné séparément les constituants du superphosphate susceptibles de subir une action de la part des solvants, nous avons fait en quelque sorte la synthèse qualitative d'un superphosphate de la façon suivante : on reconstitue d'abord la phase liquide au moyen d'un mélange comprenant de l'eau, de l'acide

phosphorique, du phosphate monocalcique, du phosphate de fer. Cette solution, formée à partir de substances de composition connue, possède une acidité bien déterminée et qu'on peut calculer. On la fait absorber par du sulfate de calcium semi-hydraté pur, en quantité suffisante pour obtenir une masse pâteuse, qui durcit peu à peu par suite de la formation progressive de gypse et qui est soumise à l'extraction par les divers solvants. On trouve ainsi, pour des mélanges à acidité libre différente :

	P^2O^5 libre calculé	Extrait par formiate	par acétone	par eau
Mélange 1	0	0,18 0/0	1,0 0/0	1,02 0/0
— 2	0,13	0,21	0,90	»
— 3	0,46	0,39	0,86	»
— 4	0,62	0,52	0,90	»
— 5	1,23	1,36	2,04	2,97
— — après 3 jours	»	1,39	»	»
— — — 17 jours	»	1,32	»	»

Les chiffres les plus voisins de la réalité sont fournis par l'extraction au formiate ; sans être rigoureusement exacts, ils sont beaucoup plus approchés que ceux fournis par les autres solvants ; le durcissement de la masse, dans le cas du mélange 5, n'entrave nullement l'extraction.

Enfin, nous avons procédé à une nouvelle comparaison avec des superphosphates industriels, trois jours après leur fabrication :

	Formiate	Acétone	Eau
Superphosphate de Gafsa pauvre	1,16 0/0	3,62 0/0	4,20 0/0
— — riche	1,16	3,33	3,76

Les différences se classent dans le même ordre qu'avec les corps purs, seuls ou mélangés ; elles sont seulement encore plus accentuées.

Conclusions. — L'extraction de l'acide phosphorique libre du superphosphate ne peut s'opérer au moyen de l'éther, dans lequel la phase liquide est imparfaitement soluble. L'eau et l'alcool ne conviennent pas davantage, à cause des modifications profondes qu'ils font subir aux phosphates monobasiques, et qui se traduisent par une mise en liberté d'acide phosphorique.

L'acétone est un bon solvant, sans action sensible sur le phosphate monocalcique, mais elle décompose le phosphate de fer en formant du phosphate diferrique et de l'acide phosphorique libre.

Le formiate d'éthyle n'a qu'une action minime sur le phosphate de fer, et nulle sur le phosphate monocalcique ; c'est le solvant qui permet d'obtenir les résultats les plus proches de la vérité ; il extrait intégralement l'acide phosphorique libre, comme il ferait aussi de l'acide sulfurique qui pourrait exister par suite d'une fabrication mal conduite. Nous avons également vérifié qu'il extrait l'acide hydrofluosilicique, dont la présence n'est pas exclue dans la phase liquide du superphosphate.

Le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés est le suivant ; 2 g. de superphosphate sont traités par 50 cm^3 de formiate d'éthyle (exempt d'alcool et parfaitement neutre) dans un petit

flacon bouché ; à travers le bouchon passe une baguette de verre dout l'extrémité inférieure aplatie sert à agiter, tout en triturant le produit; on évite ainsi l'évaporation du solvant. Après 5 minutes, on laisse reposer, la décantation est immédiate ; on prélève 25 cm³, correspondant à 1 g. de superphosphate, qu'on fait évaporer à la température ordinaire, en activant par barbotage ou léchage d'air dans un récipient fermé par un bouchon à deux trous ; on reprend par l'eau et on titre au moyen de soude en présence de méthylorange.

L'erreur provenant de la dilution du formiate par la phase liquide du superphosphate est de moins de 1 0/0, négligeable vu l'ordre de grandeur des chiffres trouvés et la précision du titrage. Si l'on attache quelque importance à s'en affranchir, on peut épuiser 1 g. de superphosphate par des traitements successifs, en opérant comme il vient d'être indiqué ; la consommation de solvant est alors beaucoup plus grande.

N° 119. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. X. Le dosage de l'acide phosphorique soluble à l'eau dans le superphosphate; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(1.7.1933.)

Application de la méthode argentimétrique au dosage de l'acide phosphorique soluble du superphosphate. Causes d'erreur inhérentes à la définition même de cette fraction soluble, leur correction dans certains cas particuliers.

Dans le superphosphate, l'acide phosphorique dit « soluble à l'eau » est constitué, en première approximation, par l'acide phosphorique libre plus l'acide phosphorique du phosphate monocalcique. On le dose d'ordinaire gravimétriquement dans la solution aqueuse filtrée du superphosphate. La méthode volumétrique exposée dans un mémoire précédent s'applique très bien ici, les phosphates de fer et d'aluminium se trouvant en quantité trop minime pour la perturber. On opère comme suit : 2,5 g. de superphosphate sont épuisés par l'eau à la manière habituelle, et on fait un volume de 250 cm³; sur 100 cm³, on dose l'acide libre en présence de méthylorange, au moyen d'une liqueur de soude 0,1 n. On a. pour n cm³ versés :

$$P^2O^5 \text{ libre } 0/0 = 0{,}71\, n$$

On ajoute ensuite 50 cm³ d'eau distillée exempte d'acide carbonique, 2 gouttes de rouge de méthyle, puis environ 40 cm³ d'une solution de nitrate d'argent à 5 0/0; le phosphate d'argent précipite : on continue le titrage sans filtrer, avec la même liqueur de soude et sans ramener la burette au zéro, jusqu'au virage au jaune. Soit n' cm³, le volume total lu depuis le zéro; on a :

P^2O^5 du phosphate monocalcique = 0,355 $(n' - 3n)$

D'où :

P^2O^5 soluble eau 0/0 = 0,71 n + 0,355 $(n' - 3n)$ = 0,355 $(n' - n)$

Les résultats trouvés sont aussi précis que ceux fournis par la méthode pondérale; en voici quelques-uns d'après divers opérateurs appliquant pour la première fois la méthode argentimétrique :

Méthode volumétrique : P^2O^5 =	13,85 0/0	12,20	14,82	14,30	13,95	15,02	14,54
— pondérale	13,81	12,21	14,86	14,40	14,03	15,02	14,56

Une importante observation s'impose : quelle que soit la méthode utilisée, elle s'applique au dosage de l'acide phosphorique tel qu'il est extrait au moyen de l'épuisement par l'eau. Mais on sait, et cela est absolument confirmé par notre précédent travail au sujet des décompositions hydrolytiques subies par les phosphates alcalino-terreux et terreux, que cet épuisement même entraîne une erreur inévitable; il y a là une sorte de cercle vicieux dont il semble impossible de sortir, puisque la définition « d'acide phosphorique soluble à l'eau » implique le traitement qui altère le corps que l'on cherche à doser.

Si nous faisons tout d'abord abstraction du fer et de l'alumine, il est facile de calculer le sens et l'ordre de grandeur de la modification qui vient perturber l'analyse. Considérons, pour fixer les idées, un superphosphate dont nous imaginons la composition comme suit :

2 0/0 P^2O^5 libre
13 0/0 P^2O^5 du phosphate monocalcique } 15 0/0 P^2O^5 soluble eau
1 0/0 P^2O^5 du phosphate dicalcique

Il contient 15 0/0 d'acide phosphorique soluble à l'eau et 16 0/0 d'assimilable. Supposons que la suite habituelle des opérations analytiques ait entraîné la décomposition d'une portion de phosphate monocalcique correspondant à 2 0/0 de P^2O^5; on sait que le mécanisme de cette décomposition est le suivant :

$$(PO^4)^2H^4Ca = PO^4H^3 + PO^4HCa \quad (1)$$

partageant l'acide phosphorique primitivement soluble en deux fractions égales, l'une qui reste soluble et élève l'acide libre, l'autre qui s'insolubilise à l'état de phosphate dicalcique. La composition que révélera l'analyse ainsi conduite sera la suivante :

2 + 1 = 3 0/0 P^2O^5 libre
13 − 2 = 11 0/0 P^2O^5 du phosphate monocalcique } 14 0/0 P^2O^5 soluble eau
1 + 1 = 2 0/0 P^2O^5 du phosphate dicalcique

Le total d'acide phosphorique soluble au citrate demeure inchangé et égal à 16 0/0; mais l'acide phosphorique soluble à l'eau n'est plus trouvé égal qu'à 14 0/0, c'est-à-dire que le chiffre réel subit une diminution d'une unité.

Si d'autres phénomènes n'intervenaient pas, la méthode de dosage de l'acide phosphorique libre que nous avons étudiée fournirait un moyen très simple de correction : comme elle consiste à extraire la phase liquide par un solvant non hydrolysant en l'espèce le formiate d'éthyle, elle fournit pour l'acidité libre un chiffre très voisin de la réalité; ce chiffre, comparé à celui que fournit l'extraction par l'eau, permet de se rendre compte que la différence entre les deux, due aux phénomènes d'hydrolyse provoqués par ce dernier solvant, est précisément égale à la fraction d'acide phosphorique qui, soluble dans l'eau au sein du superphosphate, se trouve insolubilisée par le traitement par l'eau; il suffit pour cela de considérer l'équation (1). Dans l'exemple ci-dessus, on voit immédiatement que si, aux 14 0/0 fournis par l'analyse, on ajoute la différence $3 - 2 = 1$ entre l'acide réel (que donne la méthode d'extractiou par le formiate d'éthyle) et l'acide libre trouvé dans la solution aqueuse, on reconstitue le chiffre véritable de 15 0/0.

Mais le phosphate monocalcique n'est pas seul à se décomposer lors du traitement par l'eau; nous avons vu que les phosphates terreux et particulièrement le phosphate de fer, subissent aussi dans ces conditions une altération profonde, que l'on peut représenter approximativement par la réaction :

(2) $$(PO^4)^3H^6Fe = 2PO^4H^3 + PO^4Fe$$

Sur les 3 molécules d'acide phosphorique primitivement solubles, une est insolubilisée à l'état de phosphate triferrique, les deux autres restent solubles et viennent majorer l'acidité libre. Nous avons établi même que, si l'action de l'eau est forte et prolongée et n'est pas contre-balancée par une certaine acidité libre, la transformation peut être encore plus marquée et aboutir à la précipitation d'un phosphate plus basique que le triferrique. En raisonnant comme ci-dessus, on déduit que la majoration d'acide phosphorique libre représente au moins 2 fois la diminution de soluble eau provoquée par l'hydrolyse. Dès lors, le moyen correctif indiqué plus haut n'est pas exact en tant qu'il s'applique au phosphate de fer, car ce ne serait que la moitié de la différence entre l'acide libre vrai extrait par le formiate et l'acide libre apparent extrait par l'eau, qui devrait être ajoutée au chiffre de P^2O^5 soluble à l'eau trouvé directement. Mais il est impossible de distinguer, dans l'hydrolyse des divers phosphates, la part qui revient au sel de calcium et celle propre au sel de fer. On est donc réduit à appliquer la correction comme il a été dit, et elle se trouve deux fois trop élevée en ce qui concerne le phosphate de fer ; mais comme celui-ci n'existe qu'en proportion minime dans le superphosphate, cette cause d'erreur pourra se trouver négligeable.

On obtiendra ainsi une valeur très suffisamment approchée du véritable P^2O^5 soluble à l'eau, qui pourra parfois différer assez notablement de celui dosé directement; naturellement il n'est pas possible de le considérer comme uniquement formé par la somme de l'acide libre et du phosphate monocalcique, ce qui fournirait le

moyen de connaître ce dernier sel : il comprend en effet la portion des phosphates de fer et d'aluminium dont il a été parlé ci-dessus.

Il ne faut pas négliger de mentionner une autre cause d'erreur, celle-ci en sens inverse, provenant de l'action de l'acide libre sur le phosphate tricalcique non attaqué; la dissolution dans l'eau, dissolvant le gypse qui protège celui-ci, permet à l'attaque de se poursuivre; ce phénomène, qui a été étudié en détail par Schucht (1), n'a qu'une répercussion négligeable sur les résultats analytiques, aussi ne nous y arrêterons-nous pas davantage.

Mentionnons que cette sorte de contradiction entre le terme « d'acide phosphorique soluble dans l'eau » et le procédé qui sert à le déterminer a été depuis longtemps relevé par des chimistes allemands comme Schucht, Schultze, Kohn, dont nous avons précédemment cité les travaux. Il était normal que les premières observations à ce sujet vinssent d'un pays où l'usage courant est de payer le superphosphate d'après sa teneur en acide phosphorique soluble dans l'eau, ce qui entraîne forcément un préjudice au détriment du fabricant. Aita, dans son important mémoire sur la fabrication rationnelle des superphosphates, a également insisté sur cette question. En France, au contraire, ce point de vue semble avoir toujours été laissé de côté. Il est même assez curieux d'observer que la méthode officielle d'analyse des engrais (Rapport au ministre de l'Agriculture, 1897), signalant qu'il se fait un louche dans la liqueur d'épuisement du superphosphate par l'eau, et l'attribuant à tort à des matières silicieuses, prescrit de le redissoudre par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Nous savons que ce louche est constitué par un phosphate de fer basique dû à l'hydrolyse; si l'on définit l'acide phosphorique soluble dans l'eau par la fraction que l'eau est susceptible de dissoudre, sans s'inquiéter des phénomènes qu'elle provoque, il est bien évident que celui qui correspond à ce phosphate de fer devrait être laissé de côté. Si au contraire on considère l'acide phosphorique soluble dans l'eau tel qu'il existe dans le superphosphate, on doit convenir que celui extrait par le traitement habituel comporte une erreur par défaut toujours notable et éminemment variable d'une analyse à l'autre, parce qu'elle est conditionnée par les moindres détails opératoires.

N° 120. — Action du chlorure de sulfuryle sur les amides non substituées et sur les imides. Chlorosulfonylphtalimide. Aminosulfonamide; par MM. M. BATTEGAY et L. DENIVELLE.

(3.7.1933.)

Le présent travail poursuit l'étude de l'action du chlorure de sulfuryle sur les amides et imides métalliques. Les amides métalliques non substituées, tout en ne permettant pas d'isoler les dérivés chlo-

(1) SCHUCHT : *Die Fabrikation des Superphosphates*, Braunschweig, 1926, p. 307.

rosulfonylés, ont donné l'occasion de mettre en évidence leurs deux allures réactionnelles : celle de l'amide normale et celle de l'isoamide ou iminoalcool. L'acétamide sodée, par exemple, agissant sous la forme d'amide normale, conduit, en passant par un dérivé N-chlorosulfonylé, peu stable, à de l'isocyanate de méthyle. La benzamide sodée, par contre, qui réagit comme un iminoalcoolate, crée sans doute le dérivé O-chlorosulfonylé, et aboutit au benzonitrile.

Contrairement aux amides métalliques non substituées, qui ne permettent pas d'isoler les dérivés chlorosulfonylés correspondants, les imides métalliques telles que la phtalimide sodée, les fournissent facilement. La chlorosulfonylphtalimide a permis, par ailleurs, la préparation facile de l'aminosulfonamide.

Une étude générale concernant les anhydrides mixtes d'acides et comprenant, en particulier, le chlorure de sulfuryle (1), nous a conduits à examiner l'action de ce composé sur les amides et les sulfonamides.

Nous avons opéré tout d'abord sur des amides et sulfonamides qui dérivent d'arylamines (2). Nous rappelons que, telles quelles, elles réagissent avec le chlorure de sulfuryle et fournissent exclusivement des produits chlorés dans le noyau aryle de l'amine (3).

Nous avons montré, par ailleurs, que la réaction est orientée dans un sens différent en engageant les mêmes amides et les sulfonamides à l'état de combinaisons métalliques ou halogénomagnésiennes. Nous obtenons, dans ces conditions, les chlorosulfonylacidylarylamines auxquelles répondent théoriquement les deux formules suivantes :

(I)	$R.CO.N(SO^2Cl).Ar$	(II)	$R.C(O.SO^2Cl){=}N.Ar$
	$R.SO^2.N(SO^2Cl).Ar$		$R.S(O)(O.SO^2Cl){=}N.Ar$

L'hypothèse de deux espèces de dérivés chlorosulfonylés, dans le cas des acylarylamines, découle de la coexistence des deux substances-mères correspondantes, les amides monosubstituées et les isoamides ou iminoéthers que, tout récemment encore, Mme Ramart et Mlle Wohl (4) ont mis expérimentalement en évidence au cours d'investigations spectrographiques :

(1) MM. Battegay et Kern, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 34. — Battegay et Denivelle, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 492 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. **43**, p. 940 ; 1929, t. **45**, p. 691.

(2) Battegay, Denivelle, Meybeck, *C. R.*, 1931, t. **193**, p. 1195.

(3) Wenghöffer, *J. prakt. Chem.*, 1877, t. **16**, p. 448. — A. Wohl et F. Koch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. **43**, p. 3295. — Schuloff, Pollak, et Riesz, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 1846. — Thèse Meybeck Paris, 1933. *Ann. de Chimie*, 1932, t. **17**, p. 183.

(4) Mme Ramart et Mlle Wohl, *C. R.*, 1933, t. **196**, p. 120.

$$R.CO.NHAr \rightleftarrows R.C(OH){=}N.Ar$$

Nous avons été obligés d'adopter la formulation (I) où le groupe-SO^2Cl est relié à l'atome d'azote, eu considérant l'attitude particulière des chlorosulfonylacylarylamines vis-à-vis de l'ammoniac et des amines primaires et secondaires, qui fournissent des aminosulfonamides $RNH\text{-}SO^2\text{-}N{<}^{R'}_{R''}$ (5). En effet, dans ces composés, l'atome de soufre est lié à deux atomes d'azote, l'un ne pouvant provenir que de l'amide, il en résulte que le groupe-SO^2Cl est lié à l'atome d'azote et non à l'atome d'oxygène.

Nous avons provisoirement admis, jusqu'à preuve du contraire, quoique les chlorosulfonylsulfonamides aient vis-à-vis de l'ammoniac une attitude différente de celle des chlorosulfonylamides, que leur constitution répond également à la formule (I).

La préparation des aminosulfonamides à partir des chlorosulfonylacylarylamines nous a incités, par ailleurs, à appliquer cette méthode à l'obtention du terme le plus simple, l'aminosulfonamide ou sulfamide, jusqu'à présent réputée de préparation laborieuse et difficile (6).

Nous avons été amenés ainsi logiquement à mettre en œuvre des amides primaires non substituées, susceptibles de donner des N-chlorosulfonylamides qui, avec l'ammoniac, pourraient conduire à l'aminosulfonamide $NH^2SO^2NH^2$.

Or, nous avons constaté, en employant soit l'acétamide, soit la benzamide, qu'il est impossible, quel que soit le mode opératoire, de séparer les dérivés chlorosulfonylés correspondants.

Dans le cas de l'acétamide sodée, tout en aboutissant indubitablement au dérivé chlorosulfonylé, celui-ci n'est cependant pas assez stable pour être régulièrement isolé. En effet, dès que nous essayons de le rectifier par distillation, même sous un vide très poussé, le produit de réaction se décompose et mène, à côté de gaz chlorhydrique et d'anhydride sulfureux, à l'isocyanate de méthyle.

Ce résultat prouve d'ailleurs que le dérivé chlorosulfonylé formé intermédiairement, ne peut répondre qu'à la structure d'une N-chlorosulfonylacétamide. L'élimination des éléments des gaz sulfureux et chlorhydrique ne se traduit convenablement que par le schéma suivant :

$$CH^3.C(=O).NH.SO^2Cl \rightarrow ClH + SO^2 + CH^3.C(=O).N{<} \rightarrow CH^3.N{=}C{=}O$$

La benzamide sodée, par contre, ne permet pas de déceler la moindre trace d'isocyanate de phényle et d'anhydride sulfureux ; nous ne trouvons que du benzonitrile avec un rendement de

(5) MM. BATTEGAY et J. MEYBECK, *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 186.

(6) Voir la littérature réunie par EPHRAÏM et MICHEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, 42, p. 3833.

65-70 0/0. Le mécanisme de réaction est donc différent de celui que nous venons de signaler pour l'acétamide sodée, qui conduit à un dérivé N-chlorosulfonylé.

Nous pouvons admettre, soit l'enlèvement des éléments de l'hydroxyde de sodium dans la molécule de benzamide sodée, soit ce qui nous paraît bien plus vraisemblable (7) la formation intermédiaire d'un composé O-chlorosulfonylé instable, détruit dès son apparition :

$$C^6H^5.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow OSO^2Cl\end{matrix} \longrightarrow C^6H^5CN + ClH + SO^3$$

ce dernier schéma nous rend d'ailleurs parfaitement compte de la marche de la réaction.

Nos essais ont été effectués de la manière suivante :

L'acétamide sodée, préparée par action d'éthylate de sodium sur l'acétamide (8) est introduite dans une solution équimoléculaire de chlorure de sulfuryle, bien agitée et maintenue entre 0 et 5°. Après une heure de contact on filtre et évapore le filtrat sous vide. Il reste une petite quantité d'une huile jaune, d'odeur piquante, dégageant à l'air des brouillards d'acide chlorhydrique. La distillation, même sous un vide poussé, provoque une décomposition avec mise en liberté de gaz chlorhydrique, d'anhydride sulfureux et d'isocyanate de méthyle. Au contact d'oxyde de calcium à froid, l'huile réagit avec dégagement de chaleur et formation d'isocyanate de méthyle, à côté de sulfite et chlorure de calcium. L'isocyanate de méthyle a été identifié par sa transformation en méthylphénylurée.

Dans le cas de la benzamide, les résultats sont différents : la benzamide sodée, préparée, soit par ébullition prolongée d'une solution xylénique de benzamide en présence de sodium, soit par action d'éthylate, est introduite dans le chlorure de sulfuryle, dans des conditions opératoires identiques à celles décrites pour l'acétamide sodée. Après une heure de contact, on filtre et évapore le filtrat sous vide. Il y a départ de gaz chlorhydrique, de petites quantités de chlorure de sulfuryle qui passe avec le benzène, puis de benzonitrile en quantité correspondant à 65-70 0/0 de la benzamide mise en œuvre.

En résumé, l'acétamide et la benzamide, et sans doute aussi les autres amides semblables, ne se prêtent pas à la séparation de dérivés chlorosulfonylés stables, et par suite, à la préparation de la sulfonamide cherchée.

Nous attribuons cet échec à la présence de l'atome d'hydrogène qui subsiste après l'introduction du groupement chlorosulfonylé et qui engendre apparemment trop facilement du gaz chlorhydrique.

C'est pourquoi nos essais ultérieurs ont porté sur des imides ; nous nous sommes adressés à une imide facilement accessible, la

(7) Nous optons plutôt pour la seconde hypothèse en considérant le résultat de l'action du chlorure de sulfuryle sur la benzamide libre qui, d'après DOURANS, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 44 et nos propres essais, ne donne que des traces de benzonitrile.

(8) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 661.

phtalimide qui, théoriquement, permet d'envisager les transformations suivantes :

Phtalimide → Phtalimide sodée → N-chlorosulfonylphtal. + $\xrightarrow{NH^3}$ Phtalamide ou phtalimide + $SO^2(NH^2)^2$ + $ClNH^4$

La phtalimide donne un dérivé sodé qui, au contact de chlorure de sulfuryle, conduit nettement à de la chlorosulfonylphtalimide, légèrement souillée par de la chlorophtalimide.

Les solubilités de la chloro- et de la chlorosulfonylphtalimide dans divers solvants étant très voisines, une séparation de ces deux corps par cristallisation fractionnée, est longue et difficile. Nous avons réussi à isoler le dérivé chlorosulfonylé à l'état pur, en transformant la chlorophtalimide en phtalimide dont la solubilité, dans le benzène par exemple, est bien moins grande que celle de la chlorosulfonylphtalimide. Ce résultat est atteint, soit en faisant réagir du gaz chlorhydrique sec à température ordinaire sur le produit brut résultaut de l'action du chlorure de sulfuryle sur la phtalimide sodée, soit mieux, en traitant ce produit, en suspension dans l'acide sulfurique 50 0/0, par l'anhydride sulfureux, à 30°. Dans l'un et l'autre cas, la chlorosulfonylphtalimide ne subit qu'une transformation négligeable. La décomposition de la chlorimide est totale au moment où une prise d'essai, mise au contact d'une solution d'iodure de potassium, ne libère plus d'iode à froid.

La chlorosulfonylphtalimide, séparée de la phtalimide par extraction au benzène à froid, est un produit bien cristallisé fondant à 160° (9).

Traitée en milieu benzénique à froid avec de l'ammoniac desséché, elle conduit, avec dégagement de chaleur, à un précipité se déposant bien et qui, en nous reportant aux résultats de l'action de l'ammoniac sur les chlorosulfonylacylamines (10) devrait contenir, à côté de chlorure d'ammonium, de l'aminosulfonamide et de la phtalamide ou phtalimide :

soit :

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N.SO^2Cl + 4NH^3 = C_6H_4\begin{matrix}CONH^2\\CONH^2\end{matrix} + SO^2\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} + ClNH^4$$

soit :

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N.SO^2Cl + 3NH^3 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + SO^2\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} + ClNH^4$$

En réalité, ce précipité, débarrassé d'ammoniac, est facilement et complètement soluble dans l'eau froide, il ne peut donc contenir

(9) Voir analyse : *C. R.*, 1932, t. **194**, p. 2216.

(10) BATTEGAY et MEYBECK, *loc. cit.*

ni phtalamide, ni phtalimide ; comme d'autre part, il ne cède rien à l'acétate d'éthyle pur (1), il ne peut renfermer d'aminosulfonamide. Sa solution aqueuse n'est toutefois pas stable ; limpide et neutre au début, elle se trouble rapidement et précipite au bout de peu de temps de la phtalimide, en donnant un filtrat franchement acide. La précipitation est plus complète et plus rapide en chauffant quelques minutes à 50°. Le filtrat, évaporé sous vide à 25°, mène à un résidu d'où l'acétate d'éthyle retire sans difficulté l'aminosulfonamide attendue.

L'action de l'ammoniac sur la chlorosulfonylphtalimide présente donc un caractère particulier. Nous devons conclure des faits mentionnés que le précipité formé dans le benzène à froid contient à côté de chlorure d'ammonium, un composé défini. Celui-ci serait scindé par la suite, en milieu aqueux, avec formation de phtalimide. Cette scission a lieu d'ailleurs également, simplement sous l'action de la chaleur, en milieu benzénique à l'ébullition. Dans ce cas, le précipité formé, lors de l'introduction d'ammoniac, se dépose difficilement, il est gélatineux, adhère aux parois du ballon et obture facilement le tube d'introduction d'ammoniac, de plus il n'est que partiellement soluble dans l'eau froide, car il contient de la phtalimide.

Le produit formé intermédiairement dans l'action d'ammoniac, étant absolument insoluble dans certain solvants : éther, acétate d'éthyle, benzène, et étant scindé même à froid par les liquides qui le dissolvent : eau, alcool éthylique, il n'a pas été possible de l'isoler. Pourtant, si l'on considère le composé qui a servi de point de départ, comme étant la N-chlorosulfonylphtalimide, il est normal d'admettre que le produit intermédiaire est la phtalaminosulfonamide :

$$C_6H_4{<}(CO)_2{>}N.SO^2Cl + 2NH^3 = C_6H_4{<}(CO)_2{>}NH.SO^2NH^2 + ClNH^4$$

dont on peut schématiser la décomposition de la manière suivante :

$$3\ C_6H_4{<}(CO)_2{>}N.SO^2NH^2 \longrightarrow 3\ C_6H_4{<}(CO)_2{>}NH + (SO^2NH)^3$$

avec formation de trisulfimide.

La trisulfimide, qui prend naissance dans cette réaction est hydrolysée avec formation d'aminosulfonamide, à côté d'acides aminosulfonique et sulfurique, auxquels est due la réaction acide de la solution aqueuse :

(1) Otto Ruff, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 2901.

$$SO^2\left\langle\begin{matrix}NH.SO^2\\NH.SO^2\end{matrix}\right\rangle NH + 2H^2O \rightarrow NH^2SO^2NH^2 + NH^2SO^2OH + SO^4H^2 \quad (12)$$

L'allure poisseuse du produit formé directement par action d'ammoniac sur la solution benzénique bouillante de chlorosulfonylphtalimide, correspond bien aux indications de Hantzsch et Holl (13) sur la trisulfimide. L'amino-sulfonamide cristallise de l'ester acétique en cristaux légèrement ambrés fondant à 92°. Son sel d'argent, qui précipite en milieu neutre et qui se dissout dans l'acide nitrique dilué, est caractéristique. Nous avons constaté que l'aminosulfonamide peut être dosée, avec la même précision que l'urée, par décomposition sous l'action de brome et de potasse.

On peut considérer comme étonnante l'allure de la phtalaminosulfonamide, très stable vis-à-vis de l'ammoniac, qui n'arrive pas à la scinder comme les autres acylsulfonamides, et par contre très fragile vis-à-vis de diverses interventions : chaleur, solvants.

Pour interpréter l'action anormale de l'ammoniac, on serait tenté d'admettre que le chlorure de sulfuryle agit sur la phtalimide sodée en donnant, comme dans le cas de la benzamide, non pas un dérivé N-chlorosulfonylé, mais un dérivé O-chlorosulfonylé.

Par suite l'action de l'ammoniac conduirait à une sulfonamide particulière :

Phtalimide sodée → $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(O.SO^2Cl)\end{matrix}\right\rangle N$ → $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(O.SO^2NH^2)\end{matrix}\right\rangle N$

dont on conçoit bien la décomposition en phtalimide et trisulfimide

$$3\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(O.SO^2NH^2)\end{matrix}\right\rangle N \rightarrow 3\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle N + (SO^2NH)^3$$

Quelle que soit d'ailleurs l'interprétation donnée à la réaction, la formation de trisulfimide implique la migration d'un atome d'hydrogène. Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse, nous avons supprimé cet hydrogène mobile en employant une amine secondaire à la place d'ammoniac dans l'action sur la chlorosulfonylphtalimide. Nous obtenons effectivement dans ce cas, avec la monométhylaniline, par exemple, une sulfonamide parfaitement stable, cristallisée en feuillets légèrement verdâtres, fondant à 160° et dont la constitution correspond à l'un des schémas :

(12) Hantzsch, Stuer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1905, t. **38**, p. 1028.
(13) Hantzsch, Holl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, t. **34**, p. 3430.

CO CO

N ou N . SO^2 . N CH^3 C^6H^5

C CO

O . SO^2N CH^3 C^6H^5

Analyse. — Subst., 7,404 mg. ; N^2 0,58 cm^3 à 21° sous 751 mm., soit 8,94 0/0, N. — Subst., 0161 mg. ; SO^4Ba, 0,1177 g. ; soit S 0/0, 10,02. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^4N^2S$: N 0/0, 8,86, S 0/0. 10,124.

N° 121. — Note sur la structure de la N-(nitro-1-naphtalène-sulfonyle-8-)N-phénylglycine par Robert E. STEIGER.

(4.7.1933.)

Considérations sur la structure dans l'espace de dérivés du nitro-1-naphtalène renfermant un ensemble — SO^2G en position péri. La N-(nitro-1-naphtalène-sulfonyle-8-)-N-phénylglycine n'a pu être dédoublée, ou mieux activée, au moyen d'alcaloïdes. Discussion de ce cas.

Des études, à paraître sous peu, portant sur les amides N-substituées de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 et celles du dérivé méthylé en 5 de cet acide ont montré que plusieurs des composés obtenus se singularisent nettement par leurs propriétés physiques et surtout par leur comportement photochimique. Les phénomènes observés laissant supposer que quelques-unes des amides préparées devaient être des mélanges d'inverses stéréochimiques stables ou instables, nous avons été amenés à rechercher si un représentant de cette classe de composés, l'acide I, pouvait être activé au moyen d'alcaloïdes, comme cela a été possible pour un corps III, isomère du précédent, contenant également un groupe nitro en péri :

NO^2 O O S N CH^2COOH C^6H^5 (I)

1 8 NO_2 S O O G (II)

NO_2 N C^6H^5 H^2C SO^2 COOH (III)

Les dérivés nitrés aromatiques donnent lieu ou peuvent donner lieu à des réactions photochimiques intramoléculaires si certains

atomes ou groupements d'atomes se trouvent être placés dans le voisinage du groupe nitro. Or, dans le cas de la grande majorité des composés péri du type II, de telles réactions auxquelles participeraient des éléments faisant partie du groupement G ne paraissent possibles que si celui-ci peut occuper dans l'espace l'une ou l'autre de deux positions « syn » équivalentes (voir aussi les schémas II B et II B').

Il était donc important de connaître les limites entre lesquelles peut s'effectuer, en présence d'un groupe nitro, la rotation d'un ensemble donné — SO^2G sur le pivot que constitue l'atome de carbone 8 du double noyau.

Des considérations théoriques, inspirées par les observations faites sur la dissymétrie moléculaire présentée par plusieurs dérivés du diphényle, avaient conduit W. H. Mills à l'idée que certains composés disubstitués péri du naphtalène devaient être dédoublables en des antipodes optiques.

Dans une étude classique, Mills et son collaborateur Elliott (1) ont démontré que le produit de synthèse III (type IV) est un racémique. Les deux modifications solides de ce corps, images l'une de l'autre, obtenues tour à tour par ces auteurs comme résultat d'un processus d'activation (brucine) sont de stabilité bien définie et limitée en solution (T : 15°). Mills et Elliott se sont assurés que le composé VI ne fournit pas de sel d'alcaloïde (quinine) présentant une mutarotation perceptible et n'est pas activé selon toute apparence par la brucine. La dissymétrie de la molécule du dérivé nitré III est donc bien déterminée par le substituant NO^2 qu'elle renferme. Les phénomènes observés (activation, autoracémisation) ne laissent aucun doute qu'il s'agit là d'un cas limite fort intéressant et Mills peut en tirer argument en faveur (2) de la théorie dont il est l'auteur.

La molécule d'un composé du type IV est dissymétrique si les groupes *a* et *b* ne figurent pas dans le plan du double noyau et un tel corps sera dédoublable en des antipodes optiques stables si pour une raison quelconque le substituant *x* s'oppose à toute rotation de plus de 180° $-\alpha_{ab}$ de l'ensemble $-N<^{a}_{b}$, dont les trois liaisons sont supposées être dans un même plan.

Si la rotation de cet ensemble peut avoir lieu entre les limites 0° et 360° — $2\alpha_b$ (V), ou 0° et 360° (VI), les corps du type IV seront ou bien de structure symétrique ou bien constitueront des racémiques. Les inverses optiques entrant en parties égales dans la composition de tels mélanges dont l'existence est parfaitement

(1) W. H. MILLS et K. A. C. ELLIOTT, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1291.

(2) En effet : L'examen d'un modèle stéréochimique construit à l'aide de données récentes montre que le barrage NO^2 qui s'oppose au passage du groupement $SO^2.C^6H^5$ ne représente pas un obstacle ne pouvant être finalement franchi par les atomes d'hydrogène ($r = 0,29$ Å) du groupe méthylène. Cela devient possible pour peu qu'il y ait le moindre écartement ou bien une faible déformation des sphères représentant les atomes.

x N NO² N (CH³)² H II N C⁶H⁵ H

(IV) a b H C H²C SO²

A r (V) OCOH OCOH (VI)

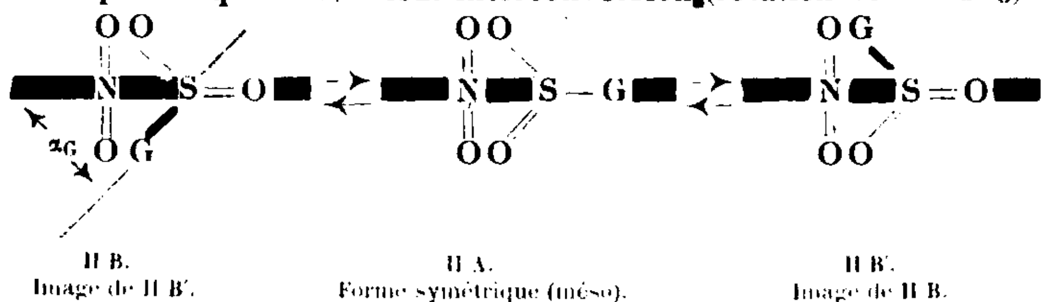
concevable ne seront pas viables pris isolément. Leur interconversion sera pratiquement instantanée en solution.

L'examen d'un modèle stéréochimique montre que les molécules des composés V (inconnu) et VI (étudié par Mills et Elliott) ne peuvent présenter un plan de symétrie (2 variantes, suivant l'orientation des atomes d'oxygène du carboxyle dans le plan général) que si tous leurs éléments sont répartis dans l'espace de la manière indiquée grossièrement dans les formules planes ici imprimées. Tout autre arrangement symétrique (avec des angles de 120° et de 109°,28') est exclu.

Ceci dit, considérons les composés péri du type II.

Si le groupe NO^2 s'oppose rigoureusement au passage de chacun des constituants O et G de l'ensemble $-SO^2G$, la molécule d'un produit de synthèse conforme à ce type sera ou bien essentiellement symétrique (forme méso, les atomes d'oxygène étant disposés d'emblée de part et d'autre du plan du double noyau) ou bien sera dissymétrique (racémique, dédoublable en des antipodes stables).

L'examen d'un modèle stéréochimique ou l'inspection d'un simple dessin montre qu'avec : *a*) la distance péri (d'axe en axe) = 2,51 Å (calculée d'après $r_C = 0{,}725$ Å) ; *b*) $r_S = 1{,}04$ Å (3); *c*) $r_N =$ 0,67 Å ou 0,70 Å (3); *d*) $r_O = 0{,}66$ Å (liaison simple) (3), les atomes d'oxygène liés au soufre « tétraédrique » (angles = 109°,28') de $-SO^2G$ ne peuvent franchir l'obstacle constitué par l'atome d'azote du groupe NO^2 que si les masses en contact subissent une certaine déformation ou s'il y a des modifications d'angles. Au cas où $r_O = 0{,}59$ Å (valeur donnée pour l'oxygène doublement lié) (3), plus rien d'après la théorie mécanistique de Mills ne s'opposerait à la conversion pratiquement instantanée, en solution, de formes du type II B et II B' en la forme II A ou si celle-ci n'est pas d'équilibre, à leur interconversion (rotation 360° — 2 α_G).



II B. Image de II B'.   II A. Forme symétrique (méso).   II B'. Image de II B.

(3) Valeurs extraites de la table de L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Science*, 1932, t. 18, p. 293.

Des tentatives d'activation de la N-(nitro-1-naphtalène-sulfonyle-8-)N-phénylglycine, faites au moyen de plusieurs alcaloïdes, n'ont pas abouti à un résultat positif. Indiquons à titre d'exemple que le sel de brucine de cet acide peut être obtenu très facilement: Un mélange de volumes égaux de solutions méthanoliques 0,05 *m* d'acide et de brucine abandonne spontanément, après un glaçage prolongé, des cristaux très bien formés de sel, désormais peu soluble dans l'alcool méthylique, même bouillant, duquel il se sépare alors immédiatement par refroidissement. Ce composé est très soluble, déjà à froid, dans l'acétone et dans le chloroforme. Les solutions ainsi obtenues étaient lévogyres à la température de 20° (examen fait aussitôt après dissolution complète du sel); elles ne présentaient pas ou ne présentaient plus le phénomène de mutarotation. L'extrait chloroformique du constituant acide obtenu par décomposition rapide du sel de brucine au moyen d'acide sulfurique dilué et examiné immédiatement ne déviait aucunement le plan de la lumière polarisée.

La question subsiste donc en entier. La tâche à résoudre serait d'ailleurs immense puisque chaque composé du type II devrait être étudié spécialement, toute généralisation étant exclue à cause de la possibilité « méso ». Rien, évidemment, ne servirait d'examiner l'acide chloro-1-naphtalène-sulfonique-8 [$r_{Cl} = 0,99$ Å (3)].

L'acide I a été obtenu à partir de la nitro-1-naphtalène-sulfanilide-8 par la méthode de synthèse qui a permis à Mills et Elliott de préparer le composé III. Les indications de ces auteurs ont été suivies de très près.

Les données d'ordre photochimiques recueillies pour les substances préparées, jointes à d'autres observations plus étendues, sont de nature à apporter quelques renseignements là où la méthode stéréochimique semble être ou est en défaut. La stabilité relativement grande à la lumière solaire des corps solides, acide (I) et éther éthylique décrits dans la partie expérimentale (4), milite en faveur de la structure symétrique (II A) de leurs molécules.

Partie expérimentale.

Ether éthylique de la N-(nitro-1-naphtalène-sulfonyle-8-) N-phénylglycine.

Ajouter à une suspension de 65,7 g. (0,20 mol.) de nitro-1-naphtalène-sulfanilide-8 dans 1000 cm³ d'alcool absolu une solution de 4,6 g. (0,20 at.) de sodium dans 250 cm³ d'alcool absolu. Le sel de sodium de l'anilide se sépare sous forme d'un précipité jaune. Ajouter à ce mélange 35,0 g. (0,21 mol.; excès 5 0/0) de bromacétate d'éthyle. Abandonner le tout pendant 2 heures, puis le porter à l'ébullition. Solubilisation complète. Faire bouillir la solution à reflux pendant 8 heures, puis la laisser refroidir, ce qui détermine

(4) Les phénomènes notés dans le cas du sel de brucine ne sont pas à considérer. La nature de G est complexe et en plus indéterminée. Aucune supposition n'est permise au sujet de ce composé.

la cristallisation d'une partie de l'éther formé. Ajonter 1250 cm^3 d'eau et glacer. Filtrer, essorer, laver à fond à l'eau et sécher. Le produit obtenu pesait 78,2 g. et contenait environ 25 0/0 d'anilide non transformée. Le rendement en éther brut (compte tenu de l'anilide récupérée) est donc à peu près quantitatif. Ce mélange peut être utilisé sans autre pour la préparation de l'acide libre.

Pour obtenir l'éther pur, triturer rapidement une partie de ce mélange avec de la soude caustique 0,2 *n* qui dissout l'anilide. Filtrer, laver à fond à l'eau. Dissoudre le résidu dans de l'alcool absolu bouillant. Décolorer au noir. Belle cristallisation immédiate. Laisser refroidir à température ordinaire. Laver les cristaux à l'alcool absolu et les sécher dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. L'échantillon obtenu, pur, fut recristallisé encore deux fois dans de l'alcool absolu bouillant. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle faible. Ce composé fond nettement vers 150,0° (corr.).

Analyse. — Suhst., 5,003 mg.; CO^2, 10,640 mg.; H^2O, 2,000 mg. — Trouvé : C 0/0, 58,00 ; H 0/0, 4,47. — Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{6}N^{2}S$ (414,22) : C 0/0, 57,94 ; H 0/0, 4,38.

Ce composé est pratiquement stable à la lumière solaire, mais est instable dans les dissolvants organiques usuels. Ses solutions se colorent rapidement lorsqu'on les expose aux rayons solaires ou à la lumière diffuse. Elles virent au rouge (benzène) ou au rouge brun.

N-(Nitro-1-naphtalène-sulfonyle-8-)N-phénylglycine.

Ajouter à uue suspension du mélange d'éther brut et d'anilide (70,4 g.) dans 12 parties en poids d'acide acétique (845 g.) une solution diluée d'acide sulfurique (352 cm^3 d'un mélange de 1 vol. d'acide à 95 0/0 et de 12 vol. d'eau). Faire bouillir la solution à reflux pendant 16 heures, puis la verser dans 5 litres d'eau. Il se forme un précipité d'acide et d'anilide ne contenant que très peu d'éther non saponifié. Ce produit a l'apparence d'une résine. Ajouter de l'ammoniaque au tout jusqu'à réaction ammoniacale persistante. Triturer la masse pour faciliter la solubilisation de l'acide. Filtrer. Acidifier le filtrat. Recueillir le précipité formé (glacière, 24 heures), le laver à l'eau et le redissoudre dans une solution diluée de carbonate de sodium. Clarifier la liqueur au noir. Filtrer. Acidifier le filtrat pour récupérer le produit. Laver à fond à l'eau. Sécher dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. Rendement : 63 0/0 de la théorie (31,1 g.).

Ce produit fut recristallisé deux fois dans 5 parties en poids d'acide acétique cristallisable bouillant. Laisser refroidir à température ordinaire, filtrer, laver les cristaux avec un peu d'acide acétique cristallisable, puis les laver à l'heptane (perte à chaque cristallisation : environ 10 0/0). La substance retient énergiquement de petites quantités de dissolvant; il faut compléter la purification par une recristallisation de l'acétone. La solution saturée à chaud de l'acide dans l'acétone anhydre, refroidie à température

ordinaire, se prend en masse. La jeter sur un entonnoir de petites dimensions et la laver à l'acétone anhydre jusqu'à obtention d'un résidu incolore. Sécher les cristaux à l'air puis dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle faible. La substance (tube capillaire introduit dans le bain à 180°) suinte à 181,5° et fond nettement entre 182,5°-183,0° (corr.) en s'altérant (fonte brune, puis décomposition graduelle).

Analyse — Subst., 5,118 mg.; CO^2, 10,520 mg.; H^2O, 1,700 mg. — Trouvé C 0/0, 56,06; H 0/0, 3,72. — Calculé pour $C^{18}H^{14}O^6N^2S$ (386,19) : C 0/0, 55,93; H 0/0, 3,65.

Ce composé est instable à la lumière dans les dissolvants organiques usuels mais est assez stable à l'état solide. Les cristaux prennent une teinte crème lorsqu'on les expose à l'action des rayons solaires. Ses solutions se colorent rapidement à la lumière solaire ou diffuse; elles deviennent rouge (benzène) ou rouge brun.

Sel de brucine. — Mélanger à température ordinaire des volumes égaux (100 cm³) de solutions méthanoliques 0,05 *m* d'acide (1,93 g.) et de brucine hydratée (2,33 g.) et clarifier la liqueur au noir végétal. Le filtrat jaune, conservé dans la glacière à l'abri de la lumière, laisse déposer après un repos de plusieurs heures des cristaux jaunes réunis en touffes. Filtrer, les laver à fond à l'alcool méthylique et les sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique, puis sur du pentoxyde de phosphore (3,77 g.). Ce sel est très soluble à température ordinaire dans le chloroforme et dans l'acétone. Ses solutions fraîchement préparées, lévogyres, ne présentaient pas ou plus le phénomène de mutarotation (T : 20°). Les cristaux brunissent lentement et les solutions de ce sel dans les dissolvants organiques usuels virent au brun sous l'action de la lumière solaire.

* * *

M. P. Lecomte du Noüy a bien voulu m'accueillir dans les laboratoires qu'il dirige. Grâce à lui, j'ai pu avoir toutes facilités dans l'accomplissement du présent travail. Je l'en remercie très vivement ici.

(Paris, Institut Pasteur, Service de Biophysique Moléculaire.)

N° 122. — Action de l'acide nitreux sur les péri-amino-naphtalène-sulfanilides; par Robert E. STEIGER.

(4.7.1933.)

Les diazohydrates correspondants sont instables. Dans des conditions précisées, ils donnent lieu à la formation de sultames dont l'étude stéréochimique s'impose.

Des réactions photochimiques observées pour des dérivés du nitro-1-naphtalène renfermant un ensemble —SO^2G en position péri

laissant entrevoir la possibilité de la formation de corps à molécule dissymétrique, quelques synthèses de composés hétérocycliques à noyau central heptagonal ont été effectuées à titre orientatif. L'une d'entre elles fait l'objet de la présente communication.

Par diazotation de l'amino-1-naphtalène-sulfanilide-8 en milieu chlorhydrique, on obtient le chlorure de diazonium correspondant qui forme des cristaux jaunes, stables dans l'acide chlorhydrique. Lorsque, sans les isoler, on ajoute à la suspension obtenue de la soude caustique en quantité suffisante pour neutraliser l'acide libre, pour mettre en liberté l'hydrate de diazonium et rendre alcaline la liqueur, celle-ci se colore aussitôt en rouge et il se produit une réaction marquée par un vif dégagement d'azote.

Gomberg et Bachmann (1) avaient montré que les diazohydrates sont susceptibles d'être activés par les alcalis et réagissent alors en milieu hétérogène mi-aqueux avec des hydrocarbures présents ou leurs dérivés pour donner des composés biarylés.

Il semblait possible qu'en appliquant cette méthode au chlorure de diazonium I on pût obtenir par une réaction de condensation analogue, purement interne, le composé VI. Tel est bien le cas et l'on peut se déclarer assez satisfait du rendement de 24 0/0 atteint après quelques tâtonnements. Dans maintes autres opérations, pourtant plus simples, Gomberg et Bachmann ont obtenu des résultats moins bons. Comme le font remarquer expressément ces auteurs, la réaction est fort complexe. Dans le cas particulier, la présence de l'hydrogène imino libre de la molécule de départ introduit une nouvelle inconnue dans l'équation.

Il se peut que l'opération décrite soit dominée par la formation d'un intermédiaire III susceptible de se décomposer ou de réagir de diverses façons. Toutefois la N-phényl-naphtosultame IV ne se trouve pas parmi les produits de la réaction qui, à très peu de chose près, sont entièrement solubles dans l'excès d'alcali employé. Ceux-ci contiennent des corps colorés ou des matières colorantes formées peut-être au dépens de l'oxy-sulfanilide V qui peut facilement prendre naissance à partir du diazohydrate II. Morgan et Micklethwait (2) ont établi que le chlorure de diazonium du N-mono-benzènesulfonyle-diamino-naphtalène-1.8 fournit, par traitement à l'acétate de sodium, la diazoimide VII qui est scindée à chaud et donne avec les phénols et les amines des colorants azoïques.

La sultame VI a des propriétés analogues à celle de la naphtosultame (3) (dont le dérivé phénylé : IV). Sa séparation d'avec les autres produits de la réaction n'a été possible que grâce à sa solubilité dans le carbonate de sodium, solubilité commune aux deux composés.

Ce corps offre un certain intérêt du point de vue stéréochimique.

(1) M. Gomberg et W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 2339-2343.

(2) G. T. Morgan et F. M. G. Micklethwait, *J. Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 10.

(3) F. Dannerth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, t. 29, p. 1320 — A. Reissert, *Ber. dtsch chem. Ges.*, 1922, t. **55**, p. 865.

Il se peut que des éléments du cycle de 7 chaînons que renferme ce système hétérocyclique ne figurent pas dans le plan du noyau naphtalénique. En ce cas, le produit décrit est un racémique. Le schéma VIII indique à peu près quelle devrait être la répartition des atomes de la molécule pour que celle-ci puisse présenter un plan de symétrie (plan du papier). Quoi qu'il en soit, on doit aboutir par hydrolyse (rupture de la liaison NH-SO^2) à un acide aminosulfonique IX qui, lui, est très certainement un racémique (4). L'examen d'un modèle stéréochimique montre que la stabilité des antipodes optiques de cet acide doit être très grande.

(I) (II) (III)

(IV) (V) (VI)

(VII) (VIII) (IX)

La sultame VI ne se prêtant pas à un dédoublement, la synthèse de dérivés appropriés de ce corps et de son isomère (ordre des chaî-

(4) Voir : M. S. Lesslie et E. E. Turner, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1188.

nons SO^2 et NH inversé) a été entreprise. On voudra bien nous réserver l'étude de ce problème.

On trouvera indiquées dans la partie expérimentale de ce travail les préparations du dérivé méthylé 5 de l'amino-1-naphtalène-sulfanilide-8 et de la sultame correspondante, difficile à purifier, dont la configuration est identique ou non à celle que possède le composé VI. Le rendement est très mauvais.

Partie expérimentale.

Amino-1-naphtalène-sulfanilide-8.

Dissoudre 1 mol. de nitro-1-naphtalène-sulfanilide-8 (1,06 g.) dans 16 équivalents de soude caustique 0,8*n* (64,7 cm^3) puis ajouter 7 mol. de sulfate ferreux sous forme d'une solution 1,0*m* (22,6 cm^3). Bien boucher le flacon (125 cm^3) et l'agiter sur une secoueuse mécanique. La réduction jugée terminée, filtrer la suspension obtenue à travers des filtres durcis recouverts d'une couche de noir végétal. Epuiser le résidu d'oxydes de fer avec de la soude caustique 0,5*n*. Le filtrat limpide, qui contient le sel sodique de l'amino-anilide, vire au brun clair (oxydation?). Acidifier faiblement avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'amino-anilide se sépare sous forme d'une masse brune qui a l'aspect d'une résine. La broyer finement, puis la filtrer et la laver à fond à l'eau. La sécher dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. Rendement : 77 0/0 de la théorie (0,71 g.). Ce mode opératoire ne convient que pour la préparation de petites quantités d'amino-anilide. Dissoudre ce produit dans 10 parties en poids d'alcool absolu bouillant. Clarifier au noir végétal qui n'ôte pas la couleur. Le filtrat est rouge brun, il laisse déposer par refroidissement des cristaux colorés. Filtrer, laver à l'alcool absolu. L'échantillon obtenu après 2 autres cristallisations était encore rosé ; il fondait à 143°,5-144°,5 (corr.) en s'altérant. L'amino-anilide est très peu soluble à température ordinaire dans le carbonate de sodium (solution 1,0*n*). La solution saturée à chaud laisse aussitôt déposer des cristaux par refroidissement.

Subst., 5,067 mg. ; CO^2, 12,000 mg. ; H^2O, 2,160 mg. — Trouvé : C 0/0, 64,74 ; H 0/0, 4,77. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2N^2S$ (298,19) : C 0/0, 64,39 ; H 0/0, 4,73.

On n'observe aucun dégagement d'azote lorsqu'on fait réagir un excès d'acide nitreux ($CH^3COOH + NO^2Na$) sur une suspension de l'amine dans de l'acide acétique glacial (appareil de Van Slyke ; t. : 25°, durée : 10 minutes).

Sultame de l'acide (2-amino-phényl)-1-naphtalène-sulfonique-8 (*).

Ajouter goutte à goutte en l'espace d'environ 45 minutes 5,5 cm^3 d'une solution 1,0*n* de nitrite de sodium (0,0055 mol. ; excès 10 0/0)

(*) Mes remerciements vont à M. B. Prager, rédacteur en chef du Traité de chimie organique de Beilstein, qui a eu l'amabilité de me renseigner sur la meilleure appellation à donner à des sultames de structure variée.

à une suspension de 1,50 g. (0,005 mol) d'amino-1-naphtalène-sulfaniiide-8, finement pulvérisée, dans 30,0 cm³ d'acide chlorhydrique 3,76*n* (densité : 1,063) maintenue à 0°. L'amino-anilide entre en solution, alors que le chlorure de diazonium se sépare sous forme de cristaux jaunes. Compter 10 minutes après l'addition (burette) de la dernière goutte de nitrite, puis verser dans la suspension obtenue 128 cm³ de soude caustique 1,0*n*. La liqueur se colore aussitôt en rouge et ii se produit un vif dégagement d'azote. Tout en continuant d'agiter, substituer alors au bain de glace un bain autre à 80°. Après avoir maintenu le liquide à cette température pendant 1/2 heure, le chauffer pendant 1 heure dans un bain-vapeur à 100°. Tout dégagement d'azote a cessé. Le liquide est de couleur rouge intense ; il ne contient que quelques particules de matière insoluble. Ajouter du noir. Filtrer à température ordinaire. Glacer le filtrat et acidifier avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique 5,0*n*. Filtrer. Le résidu, déjà fortement coloré à l'origine, vire au rouge brique. Bien le laver à l'eau, puis l'agiter avec 100 cm³ d'une solution 1,0*n* de carbonate de sodium. La fraction insoluble devient violette, le filtrat est rouge. Décolorer au noir végétal et refiltrer. Acidifier avec précaution (CO^2) en refroidissant. Laver à l'eau le précipité crème obtenu et le sécher. Rendement : 0,338 g. (24 0/0 de la théorie). Cristalliser ce produit dans de l'alcool à 95 0/0 chaud en présence de noir. Laver les cristaux blancs avec un peu d'alcool étendu d'eau et les sécher. On peut récupérer une bonne partie du produit contenu dans les alcools-mères en les diluant progressivement avec de l'eau. Toutefois, on fera bien de déterminer le point de fusion de cette fraction qui peut être souillée par une impureté.

La sultame suinte dès 183°,5 et fond entre 184°-185° (corr.). Elle est soluble dans la soude caustique (solution jaune), dans le carbonate de sodium, surtout si l'on tiédit un peu, mais est insoluble dans le bicarbonate de sodium. Elle est très soluble dans la pyridine et dans l'ammoniaque concentrée aussi bien que diluée. Par addition d'acide à ces solutions alcalines on peut régénérer la sultame. Elle est très soluble dans l'éther et très peu soluble dans l'eau bouillante.

Analyses : Subst., 5,078 mg. ; CO^2, 12,750 mg. ; H^2O 1,790 mg. — Subst., 0 g. 1000 ; ClH 0,1 *n*, 3,53 cm³, (Kjeldahl). — Subst., 13,278 mg. ; SO^4Ba, 11,100 mg. — Trouvé : C 0/0, 68,48 ; H 0/0, 3,94 ; N 0/0, 4,94 ; S 0/0, 11,48. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^2NS$ (281,15) : C 0/0, 68,29 ; H 0/0, 3,95 ; N 0/0, 4,98 ; S 0/0, 11,40.

Détermination du poids moléculaire (5) : I. Subst., 0,350 mg. — Camphre, 4,590 mg. — Abaissement du p. de f., 11,2 degrés. — II. Subst., 0,270 mg. — Camphre, 4,400 mg. Abaissement du p. de f., 9,2 degrés. — Trouvé : I. 273 (écart 0/0, — 2,9) ; II. 267 (écart 0/0, — 5,0).

Méthyl-5-amino-1-naphtalène-sulfanilide-8.

Dissoudre 0,343 g. (0,001 mol.) de méthyl-5-nitro-1-naphtalène-sulfanilide-8 dans 25 cm³ de soude caustique 0,8*n* tiède (20 équivalents). Ajouter après refroidissement 7 cm³ d'une solntion 1,0*m* de

(5) K. Rast, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1922, t. 55, p. 1051.

sulfate ferreux (0,007 mol. ; excès). Agiter à température ordinaire en flacon bouché. L'hydrate ferreux fait place graduellement à l'oxyde ferrique. Filtrer la suspension obtenue à travers des filtres durcis recouverts d'une couche de noir végétal. Epuiser le résidu sur le filtre avec de la soude caustique 0,5 *n*. Le filtrat est limpide, il vire du jaune au brun clair. Acidifier faiblement à l'acide chlorhydrique dilué. La sulfanilide précipite sous forme de flocons couleur crème. Filtrer ce dépôt lorsqu'il est devenu pulvérulent. Le laver à fond à l'eau. Rendement : 0,164 g. (52 0/0 de la théorie). Le rendement tombe à 19 0/0 lorsqu'on opère cette réduction sur une échelle 100 fois plus grande. Dissoudre ce produit dans 60 parties en poids d'alcool absolu bouillant. Clarifier la solution rouge au noir végétal, ce qui n'enlève pas la couleur. Filtrer chaud. Cristallisation immédiate par refroidissement. Ne pas glacer. Filtrer à température ordinaire et laver avec un peu d'alcool absolu. Répéter cette opération jusqu'à obtention d'un produit pratiquement incolore. Le sécher dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. L'amino-anilide forme des amas de fines aiguilles feutrées. Elle fond entre 207,5°-208,5° (corr.) en s'altérant.

Subst., 4,971 mg. ; CO^2, 11,950 mg. ; H^2O, 2,330 mg. —, Trouvé : C 0/0, 65,56 ; H 0/0, 5,24. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2N^2S$ (312,20) : C 0/0, 65,34 ; H 0/0, 5,17.

Sultame de l'acide méthyl-5-(2-amino-phényl)-1-naphtalène-sulfonique-8.

Procéder comme pour la sultame VI. Mettre en œuvre 1,57 g. (0,005 mol.) de méthyl-5-amino-1-naphtalène-sulfanilide-8. La liqueur obtenue après alcalinisation est violette et assez trouble. Elle vire au rouge intense au cours du chauffage à 80° et laisse déposer un agglomérat violet foncé que l'on élimine après le chauffage à 100° et le refroidissement subséquent. Le traitement au carbonate de sodium permet d'obtenir 0,17 g. d'un produit qui n'est pas homogène. Procéder à des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95 0/0 chaud. On finit par être en possession de minimes quantités de cristaux feutrés de sultame fondant entre 215,5°–216,5° (corr.) en s'altérant.

Subst., 4,190 mg. ; CO^2, 10,585 mg ; H^2O, 1,715 mg. — Subst., 7,660 mg. ; N^2. 0,327 cm³ à 23° sous 756 mm. — Trouvé : C 0/0, 68,90 ; H 0/0 4,58 ; N 0/0, 4,90. — Calculé pour $C^{17}H^{13}O^2NS$ (295,17) : C 0/0, 69,11 ; H 0/0, 4,44 ; N 0/0, 4,75.

* * *

Je tiens à exprimer ici à M. P. Lecomte du Noüy toute ma gratitude pour le bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné et les encouragements donnés au cours des recherches.

(Paris, Institut Pasteur, Service de Biophysique Moléculaire.)

N° 123. — Sur les produits d'oxydation des révélateurs organiques; par A. SEYEWETZ et S. SZYMSON.

(6.7.1933).

Etude des produits d'oxydation, à la température ordinaire, de l'hydroquinone et de la pyrocatéchine, en présence des sulfites alcalins et des divers alcalis ou de leurs succédanés, en employant comme oxydant, d'une part le peroxyde de plomb, d'autre part le bromure d'argent des plaques photographiques. Les auteurs ont obtenu avec ces deux modes d'oxydation comme terme final de l'oxydation, le dérivé disulfonique des diphénols.

A. — *Oxydation des diphénols en présence des sulfites alcalins et des alcalis dans le développement de l'image latente photographique.*

Les diphénols ortho et para qui sont utilisés pour le développement de l'image latente photographique s'oxydent facilement, comme on le sait, en solution alcaline, lorsqu'ils sont au contact de l'air, en donnant les quinones correspondantes.

L'addition de sulfite alcalin ralentit cette oxydation, le sulfite jouant le rôle d'antioxydant non seulement sans qu'il s'oxyde lui-même plus rapidement, mais au contraire, plus lentement qu'en l'absence de diphénols, ces derniers se comportant également comme des antioxydants vis-à-vis du sulfite (1).

La présence du sulfite alcalin modifie la nature des produits d'oxydation obtenus avec l'hydroquinone et on ne peut déceler dans ce cas, après oxydation, la présence de quinone. Storch (2) a montré, en effet, que dans ces conditions le sulfite alcalin agit sur l'hydroquinone comme un véritable agent de sulfonation et la transforme en présence de l'oxygène de l'air en hydroquinone disulfonate alcalin. Kauffmann (3) a également obtenu de l'hydroquinone disulfonate alcalin en oxydant une solution alcaline d'hydroquinone en présence de sulfite de potassium par le bichlorure de mercure.

Enfin Pinuow (4) a confirmé la formation d'hydroquinone monosulfonate et disulfonate de potassium dans l'oxydation d'une solution alcaline d'hydroquinone par l'oxygène de l'air en présence de sulfite de potassium et a expliqué le mécanisme de cette oxydation complexe.

Dans le présent travail, nous avons examiné d'abord si ces produits d'oxydation dépendent de la nature de l'oxydant et si d'autres oxydants que l'oxygène de l'air ou le bichlorure de mercure, notamment le peroxyde de plomb et le bioxyde de manganèse, donnent également naissance à l'hydroquinone disulfonique.

Nous avons recherché, d'autre part, si l'on obtient les mêmes

(1) LUMIÈRE et SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 444.
(2) STORCH, *Ber. östreich Ges. Z. Förderung. d. chem. Ind.*, 1893.
(3) KAUFFMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, t. **40**, p. 4550.
(4) PINNOW, *Z. wiss. Photogr.* 1930, t. **11-12**, p. 344.

produits d'oxydation lorsqu'on utilise l'hydroquinone en présence de sulfite alcalin dans le développement de l'image latente photographique, le bromure d'argent jouant le rôle d'oxydant, dans ce cas, mais en utilisant les diverses substances alcalines suivantes : alcali caustique, alcali carbonaté, ammoniaque, ainsi que le formol ou l'acétone, qui se comportent comme des alcalis caustiques en présence de sulfite alcalin.

Nous avons enfin examiné si la pyrocatéchine dont le produit d'oxydation en l'absence de sulfite alcalin, *l'orthoquinone*, est très instable et n'a pu être isolé en solution aqueuse, donne naissance, en présence du sulfite alcalin, à des produits analogues à ceux qu'on obtient avec l'hydroquinone par oxydation soit à l'air, soit avec divers oxydants, soit enfin dans le développement de l'image latente en présence des divers composés alcalins. Avant de rechercher la nature des produits d'oxydation qu'on obtient avec l'hydroquinone lorsque celle-ci est utilisée en présence des sulfites alcalins et des alcalis ou de leurs succédanés pour réduire le bromure d'argent dans le développement de l'image latente photographique, nous avons examiné si d'autres oxydants que ceux qui avaient été utilisés jusqu'ici, notamment le peroxyde de plomb et le bioxyde de manganèse humide, donnent également naissance à l'hydroquinone disulfonée comme dans l'oxydation par l'oxygène de l'air ou par le bichlorure de mercure.

La formation de l'hydroquinone disulfonée peut être facilement décelée d'après Kauffmann, à l'état de sel de potassium ou de sodium, par la belle fluorescence caractéristique que présente sa solution alcaline, fluorescence qui est très vive quand on examine la solution à la lumière de Wood.

Nous avons préparé de l'hydroquinone disulfonate de sodium pur par sulfonation directe de l'hydroquinone et transformation en sel de calcium, puis en sel de sodium pour pouvoir comparer ses propriétés avec celles des dérivés sulfonés de l'hydroquinone qui prennent naissance dans l'oxydation de l'hydroquinone en présence du sulfite de sodium.

Ce produit, purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, présente bien, en solution aqueuse alcaline, la belle fluorescence bleue caractéristique signalée par Kauffmann.

Oxydation par le peroxyde de plomb.

Dans une série d'essais, nous avons fait réagir le peroxyde de plomb sur des solutions aqueuses d'hydroquinone additionnées de sulfite de sodium en présence de soude caustique d'une part, de carbonate de sodium d'autre part et enfin d'ammoniaque en employant des proportions de réactifs comparables à celles qu'on utilise dans la préparation des révélateurs.

Dans une autre série d'essais, nous avons remplacé le sulfite de sodium, la soude caustique et le carbonate de sodium par les quantités correspondantes de sulfite de potassium, de potasse caustique et de carbonate de potassium.

Voici la composition de ces solutions :

		I	II	III
(A)	Eau	500 cm³	500 cm³	500 cm³
	Hydroquinone	10 g.	10 g.	10 g.
	Sulfite de sodium anhydre	40	40	40
	Soude caustique	60	—	—
	Carbonate de sodium anhydre		200	—
	Ammoniaque à 40 0/0			150 cm³

		IV	V
(B)	Eau	500 cm³	500 cm³
	Hydroquinone	10 g.	10 g.
	Sulfite de potassium	50	50
	Potasse caustique	60	
	Carbonate de potassium		130

On emploie pour l'oxydation, une quantité de peroxyde de plomb humide titré un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour oxyder l'hydroquinone en quinone (environ 10 0/0 en plus).

On dissout dans l'eau l'hydroquinone, le sulfite et le carbonate alcalin, on met l'agitateur en marche, puis on ajoute peu à peu le peroxyde de plomb humide. La liqueur brunit et son alcalinité augmente au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit. En outre, la fluorescence bleue de la solution apparaît au bout de 10 minutes et va en augmentant à mesure que l'oxydation a lieu.

On peut donc supposer que le dérivé disulfonique a pris naissance comme dans l'oxydation avec le bichlorure de mercure. Après l'addition de la dernière portion de peroxyde de plomb, ce dernier ne paraît plus agir et reste inattaqué, en suspension dans le liquide qui présente alors une forte fluorescence bleue.

L'oxydation terminée, on filtre la solution pour séparer le protoxyde de plomb mélangé de peroxyde en excès. Le filtrat est acidulé par l'acide sulfurique qui précipite SO^4Pb, puis on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il cristallise par refroidissement.

On procède alors, par cristallisations fractionnées répétées, à la séparation du sulfite, du sulfate et du composé d'oxydation organique qui a pris naissance. Après des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, on a isolé dans les opérations qui ont été faites en présence du sulfite de sodium un composé organique exempt de sulfate. On n'obtient ce composé qu'avec un faible rendement, sa séparation à l'état pur, dans le cas du sel de sodium, ayant donné lieu à des pertes importantes lors des cristallisations répétées.

Lorsqu'on opère en présence du sulfite de potassium, du carbonate de potassium ou de potasse caustique, la séparation du composé organique des sels minéraux, par cristallisations fractionnées, est beaucoup plus facile, car le composé organique présente des différences notables de solubilité à chaud et à froid ce qui n'est pas le cas du sel de sodium. Aussi, peut-on isoler à l'état pur, dans ce cas, environ 75 0/0 de la quantité théorique du produit organique sulfoné, si l'on suppose que c'est le dérivé disulfonique de l'hydroquinone. Avec le sel de sodium, le rendement n'atteint que 50 0/0 de la théorie.

Les sels de sodium et de potassium ainsi isolés possèdent des

propriétés comparables à celles des disulfonates de sodium et de potassium préparés par sulfonation directe de l'hydroquinone.

Le dosage du soufre (par fusion oxydante) dans ces composés a donné les résultats suivants :

Sel de sodium

Dosage du soufre

Trouvé	20,10
Calculé pour :	
$C^6H^4S^2O^8Na^2$	20,38

Sel de potassium

Dosage du soufre (Sel anhydre)

Trouvé	18,28
Calculé pour :	
$C^6H^4S^2O^8K^2$	18,24
Le sel de potassium cristallise avec	4 Aq

Le dosage de l'eau donne les résultats suivants

Trouvé	16,85 0/0
Calculé pour 4 Aq	17,22 0/0

On a isolé le même composé dans les essais où l'on a fait varier la nature de l'alcali : potasse caustique ou carbonatée, soude caustique ou carbonatée, ammoniaque.

Il se forme donc, comme dans l'oxydation à l'air ou avec le bichlorure de mercure, un dérivé disulfonique de l'hydroquinone.

Dans le cas de l'emploi de l'ammoniaque comme alcali, on a séparé un hydroquinone sulfonate d'ammonium anhydre qui nous a donné les résultats suivants pour le dosage du soufre :

Soufre trouvé 0/0	20,90
— calculé pour $C^6H^4S^2O^8(NH^4)^2$	21,05

Oxydation par le bromure d'argent.

Nous avons examiné si l'on obtient les mêmes produits d'oxydation qu'avec le peroxyde de plomb, quand on remplace cet oxydant par le bromure d'argent précipité en suspension dans l'eau, en nous basant pour la quantité d'oxydant à employer sur la réaction suivante : $2BrAg + H^2O \rightarrow 2BrH + 2Ag + O$ en utilisant O^2 pour une molécule d'hydroquinone et supposant la formation finale d'une molécule d'hydroquinone disulfonique.

On a également fait un essai d'oxydation comparatif en remplaçant le bromure d'argent en suspension dans l'eau par des plaques au gélatino-bromure d'argent dont la teneur en bromure d'argent était d'environ 0,375 g. par surface 13×18.

L'oxydation de l'hydroquinone a été réalisée en présence des alcalis suivants : Soude caustique, carbonate de sodium, potasse caustique, carbonate de potassium et ammoniaque en utilisant un sulfite de même base que l'alcali employé. D'autre part, nous avons remplacé ces alcalis par leurs succédanés, le formol et l'acétone dont l'emploi a été préconisé dans les révélateurs par Lumière et Seyewetz (5) qui ont montré que les aldéhydes et les cétones, en présence de sulfite alcalin, se comportent comme de véritables alcalis caustiques.

Cette réaction équilibrée se poursuit au cours du développement

(5) Lumière et Seyewetz, *Bull. Soc. franç. Photogr.*, 1897, p. 578.

au fur et à mesure que l'alcali est saturé par l'acide bromhydrique naissant provenant de la réduction du bromure d'argent.

On a donc oxydé par le bromure d'argent en suspension dans l'eau, les cinq révélateurs dont nous avons indiqué la composition plus haut, qui avaient été soumis à l'oxydation par le peroxyde de plomb.

On a suivi la marche de l'oxydation par le titrage de l'alcalinité de la solution.

Si l'on représente en effet la formation de l'hydroquinone disulfonate de sodium par la réaction suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2SO^3K^2 + O^2 \longrightarrow C^6H^2\begin{cases}OH\\OH\\(SO^3K)^2\end{cases} + 2HOK$$

on voit qu'il s'élimine 1 molécule de soude pour une molécule d'hydroquinone, mais d'autre part dans le développement, il y a libération de quatre molécules d'acide bromhydrique pour une molécule d'hydroquinone. Cet acide bromhydrique saturant l'alcali, il y a donc diminution de l'alcalinité de la solution.

L'oxydation par le bromure d'argent est plus lente qu'avec PbO^2.

On utilise une quantité de bromure d'argent supérieure à celle qui est nécessaire pour transformer l'hydroquinone en quinone disulfonique et lorsque le bromure d'argent n'exerce plus son action oxydante, l'alcalinité reste constante.

Nous indiquons ci-dessous la courbe de variation de l'alcalinité pendant la durée de l'oxydation.

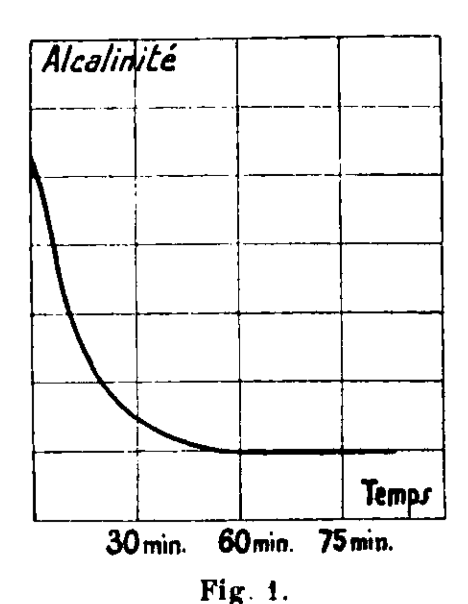


Fig. 1.

L'oxydation terminée, on peut doser facilement la quantité de bromure d'argent entré en réaction, en recueillant le précipité, puis en le traitant par l'acide nitrique qui dissout l'argent réduit que l'on reprécipite à l'état de chlorure et que l'on pèse. On peut, d'autre part, peser le bromure d'argent résiduel qui est resté insoluble dans l'acide nitrique.

Cette détermination quantitative nous a montré qu'on utilise sensiblement O^2, qui correspondent à 4 molécules de bromure d'argent, pour oxyder une molécule d'hydroquinone.

Les essais qui ont été répétés, d'une part avec le sulfite de sodium et la soude caustique ou le carbonate de sodium, d'autre part avec le sulfite de potassium et la potasse caustique ou le carbonate de potassium, ou enfin avec le sulfite d'ammonium et l'ammoniaque ont conduit aux mêmes résultats que dans l'oxydation par le peroxyde de plomb et on a pu isoler en opérant dans les mêmes conditions, l'hydroquinone disulfonate de sodium et les sels correspondants de potassium et d'ammonium qui ont été caractérisés comme précédemment.

Oxydation par le bromure d'argent en présence de sulfite alcalin et de formol ou d'acétone.

Nous avons examiné si les produits d'oxydation sont modifiés en remplaçant les alcalis par leurs succédanés le formol ou l'acétone.

Avant d'étudier ces réactions nous avons vérifié, ce qui avait déjà été indiqué par Lumière et Seyewetz, que si l'on ajoute à un mélange d'hydroquinone et de sulfite de sodium une petite quantité de formol du d'acétone, l'alcalinité initiale du sulfite croît faiblement, mais reste constante quand on augmente la quantité de formol ou d'acétone. Il se forme vraisemblablement avec le sulfite alcalin et l'aldéhyde ou la cétone une petite quantité de combinaison bisulfitique avec libération de la quantité correspondante d'alcali.

Cette réaction équilibrée se poursuit dès qu'on rompt l'équilibre par saturation de l'alcali ce qui se produit aussitôt que le bromure d'argent est réduit par l'hydroquinone par suite de la libération d'acide bromhydrique.

Nous avons préparé les deux révélateurs suivants :

	I	II
Eau	500 g.	500 g.
Hydroquinone	10	15
Sulfite de sodium anhydre	40	150
Acétone	160 cm³	
Formol à 40 0/0		20 cm³

L'oxydation de ces révélateurs par le bromure d'argent en excès nous a fourni comme produit d'oxydation principal, en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut, de *l'hydroquinone monosulfonate de sodium.*

Dans les deux cas, nous n'avons pu aller au delà du dérivé monosulfonique. Des titrages alcalimétriques confirment que la réaction est complète : quel que soit l'excès de bromure d'argent, l'alcalinité reste constante.

Le dosage du soufre a donné le résultat suivant :

S 0/0	trouvé	14,85
	calculé pour $C^6H^5O^2SO^3Na$	15,09

Pouvoir réducteur comparatif de l'hydroquinone et de ses dérivés sulfonés.

Afin de voir dans quelles limites le pouvoir réducteur de l'hydroquinone pour le bromure d'argent est atténué dans le révélateur, lorsqu'on remplace l'hydroquinone par ses dérivés mono et disulfonique, nous avons dosé comparativement la quantité d'argent réduit par ces trois réducteurs après le même temps, pour des durées de développement croissantes jusqu'au moment où le pouvoir réducteur cesse, ce qui est indiqué par ia constance de l'alcalinité de la solution.

Poids de réducteur employé		Après 5 min.	Après 15 min.	Après 20 min.	Après 60 min.	Après 90 min.
0,2 g.....	Hydroquinone	1,2304	1,353	1,4630	1,5466	1,564
0,4145 g...	Hydroquinone monosulfonate...	0,632	0,6758	0,7304	0,7705	0,783
0,6292 g...	Hydroquinone disulfonate......	—	0,001	0,002	0,002	0,002

Ces résultats sont représentés par les graphiques suivants :

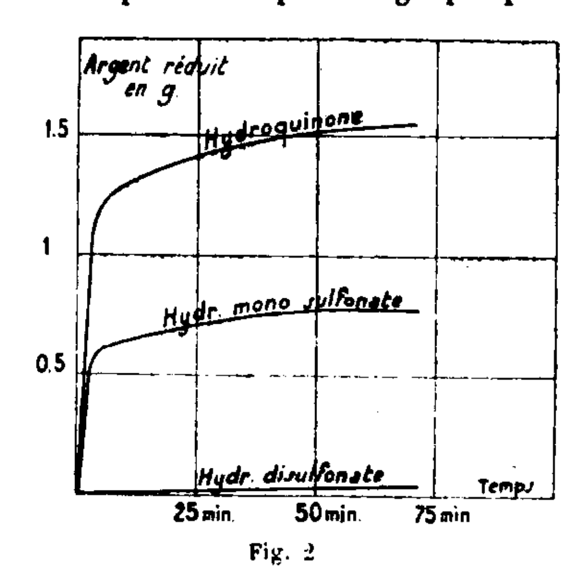


Fig. 2

Ces courbes montrent que la quantité d'argent réduit par l'hydroquinone disulfonée est négligeable, ce qui confirme que ie dérivé disulfoné de l'hydroquinone n'est plus un révélateur photographique.

Par contre, l'hydroquinone monosulfonée ne réduit après le même temps, qu'environ la moitié du bromure d'argent qui est réduit par l'hydroquinone. Si l'on calcule le poids d'oxygène entré en réaction d'après la quantité d'argent réduit, on trouve que l'hydroquinone a utilisé 2 atomes d'oxygène pour l'hydroquinone et un seul atome pour l'hydroquinone monosulfonate, pour former l'hydroquinone disulfonique.

Hypothèses sur les réactions d'oxydation.

On peut supposer que l'oxydation de l'hydroquinone donne d'abord naissance à la quinone qui en présence du sulfite alcalin et

de l'eau donne une réaction analogue à celle qui a lieu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la quinone qui fixe H^2 pour former de l'hydroquinone, en même temps que le radical SO^3Na se substitue dans le noyau. L'hydrogène qui est remplacé par ce radical participe à la formation de l'hydroquinone pour laquelle le sulfite de sodium et l'eau ne fournissent donc qu'un H comme dans l'action de l'acide chlorhydrique.

Cette réaction des sulfites alcalins sur la quinone a été signalée par Cartaujen (6) et peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}O\\O\end{cases} + SO^3Na^2 + H^2O \longrightarrow C^6H^3\begin{cases}OH\\SO^3Na\\OH\end{cases} + HONa$$

La formation du dérivé disulfonique de l'hydroquinone à partir du dérivé monosulfonique lorsque l'oxydation se poursuit peut donc être envisagée d'une façon analogue à celle de l'hydroquinone monosulfonique et représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}O\\SO^3Na\\O\end{cases} + SO^3Na^2 + H^2O \longrightarrow C^6H^2\begin{cases}OH\\(SO^3Na)^2\\OH\end{cases} + HONa$$

Ces réactions exigent seulement O^2 soit 4 BrAg pour une molécule d'hydroquinone.

Or, pratiquement on constate qu'on consomme 4 atomes d'oxygène au lieu de 2 et qu'il s'élimine une molécule de sulfate de sodium pour chaque molécule d'hydroquinone ou d'hydroquinone sulfonique.

On peut donc supposer que l'oxydation a lieu vraisemblablement d'après les réactions suivantes :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2SO^3Na^2 + O^2 \longrightarrow C^6H^3\begin{cases}SO^3Na\\OH\\OH\end{cases} + SO^4Na^2 + HONa$$

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\SO^3Na\\OH\end{cases} + 2SO^3Na^2 + O^2 \longrightarrow C^6H^2\begin{cases}(SO^3Na)^2\\(OH^2)\end{cases} + SO^4Na^2 + HONa$$

Schilow et Fedetoff (7) ainsi que Pinnow (8) ont envisagé dans l'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène de l'air, la formation d'un peroxyde d'hydroquinone comme 1er stade de l'oxydation, bien qu'ils ne l'aient pas isolé : $C^6H^4(OH^2)O^2$. Ce peroxyde réagit à son tour sur l'hydroquinone pour donner de la quinone.

Enfin, une réaction analogue à celle de Cannizzaro et signalée par Scheid (9) Hess (10) et Bogish (11) peut avoir lieu par l'action des

(6) Cartaujen, *J. prakt. Chem.*, (2), 1877, t. **15**, p. 478.
(7) Schilow et Fedetoff, *Z. Elektrochem.*, 1912, t. **18**, p. 929.
(8) Pinnow, *Z. wiss. Photographie*, 1930, t. **11-12**, p. 344.
(9) Scheid, *Lieb. Ann. Chem.*, 1883, t. **218**, p. 227.
(10) Hess, *Lieb. Ann. Chem.*, 1903, t. **220**, p. 367.
(11) Bogish, *Eders Jalesbuce*, 1903, p. 484.

ions hydroxyliques sur la quinone et donner naissance à une oxyquinone suivant l'équation suivante :

$$C^6H^3(SO^3Na)O^2 + H^2O + \text{alcalis} \rightarrow C^6H^2(OH)(SO^3Na)O^2 + C^6H^3(SO^3Na)(OH)^2$$

Oxydation de la pyrocatéchine.

Nous avons répété sur la pyrocatéchine, la même série d'essais d'oxydation eu présence des sulfites alcalins et des alcalis qu'avec l'hydroquinone, en utilisant d'une part comme oxydant, le bichlorure de mercure ainsi que le peroxyde de plomb, et d'autre part le bromure d'argent précipité en suspension dans l'eau.

Dans les essais avec le bichlorure de mercure le produit final de l'oxydation a été de la *pyrocatéchine monosulfonique* et on n'a pas pu obtenir de dérivé disulfoné. Par contre, en employant comme oxydant, soit le peroxyde de plomb, soit le bromure d'argent dans les mêmes conditions qu'avec l'hydroquinone on a toujours obtenu comme produit principal la *pyrocatéchine disulfonique* à l'état de sel alcalin. Ces produits ont été identifiés d'une part par dosage du soufre, d'autre part d'après leurs propriétés et enfin par comparaison avec les dérivés mono et disulfonique de la pyrocatéchine préparés par sulfonation directe de ce diphéuol d'après les procédés connus.

En employant le bichlorure de mercure comme oxydant, l'oxydation s'arrête à la formation du dérivé monosulfoné mais on isole une combinaison cristallisée de mercure et de sulfite alcalin répondant à la formule $Hg(SO^3K)^2$, quand ou emploie le sulfite de potassium.

C'est vraisemblablement la formation de cette combinaison qui, en absorbant le sulfite alcalin, paralyse la 2ᵉ phase de l'oxydation puis la réduction, qui donne naissance au dérivé disulfonique de la pyrocatéchine.

D'après la formation de ces produits, on peut supposer que la réaction a lieu d'après un processus analogue à celui qui donne naissance à l'hydroquinoue mono et disulfonique à partir de la quinone, malgré qu'il ne soit pas possible d'isoler l'orthoquinone comme la paraquinone à partir d'une solution aqueuse, l'orthoquinone étant rapidement détruite, tandis qu'elle ne s'altère vraisemblablement pas si elle se transforme à l'état naissant en pyrocatéchine monosulfonique.

Conclusions. — Les résultats précédents montrent que lorsqu'on utilise l'hydroquinone ou la pyrocatéchine en présence des sulfites alcalins et des alcalis caustiques ou carbonatés ainsi que d'ammoniaque, pour réduire le bromure d'argent à l'état d'argent métallique, réaction qui est produite dans le développement de l'image latente photographique, le para ou l'orthodiphénol se transforment d'abord en dérivé monosulfonique, produits résultant de l'action réductrice du sulfite alcalin sur les para et orthoquinone formées, puis par un processus analogue les dérivés monosulfonés des diphénols se transforment eux-mêmes en dérivés disulfonés qui semblent être la limite de la réaction, ces dérivés disulfoniques n'ayant plus de propriétés réductrices pour le bromure d'argent.

N° 124. — Sulfures de zirconium ; par M. Picon.

(10.7.1933.)

Les sulfures de zirconium, qui n'avaient pas été encore préparés, peuvent être obtenus par l'action à haute température de l'acide sulfhydrique sur la zircone. Le mémoire suivant fournit les méthodes de préparation des trois sulfures S^2Zr, S^5Zr^3 et S^3Zr^2 ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques.

Les recherches effectuées sur les sulfures de zirconium n'ont donné lieu jusqu'ici qu'à des résultats qualitatifs, parfois contestés, du reste.

La bibliographie comprend les noms de Berzélius (1), Hauser (2), Wedekind et Lewis (3), Feild (9) (action du soufre sur du métal impur) ; de Moissan et Lengfeld (4) (soufre sur le carbure) ; de Van Arkel (5), Van Arkel et de Boer (6) (soufre sur le chlorure) ; de Paykull (7), Venable et Dietz (8) (acide sulfhydrique sur le chlorure) ; de Frémy (10), Hauser (2) (sulfure de carbone sur l'oxyde). Aucun de ces auteurs n'a publié d'analyse pour les produits obtenus. Feild, puis Van Arkel et de Boer, sont les seuls à fournir une formule : S^2Zr. Ils n'indiquent aucune propriété chimique et ne mentionnent pas qu'ils ont effectué le dosage des éléments.

La méthode de préparation que nous avons antérieurement appliquée à divers sulfures permet d'isoler trois sulfures de zirconium cristallisés et nettement définis : S^2Zr, S^5Zr^3 et S^3Zr^2.

La zircone utilisée n'a pas été totalement privée de celtium ; cependant la quantité de ce dernier élément ne dépassait pas 1 0/0. Pour effectuer cette détermination, nous avons employé le procédé indiqué par v. Hevesy et Berglund (13) qui prennent, dans l'eau et avec le vide, la densité de l'oxyde préparé par calcination au moufle du sulfate neutre. On obtient ainsi $d_4^0 = 5,74$, correspondant à une teneur inférieure à 1 0/0 d'oxyde de celtium (l'oxyde pur a une densité de 5,73).

Lors de ce travail nous avons également préparé de la zircone à partir du zircon. La silice a été éliminée par le procédé indiqué par Matignon (14) qui consiste à chauffer ce silicate au-dessus de 1800° pour le dissocier. Nous avons effectué des chauffes d'une heure à 2000° dans un four à résistance de carbone et un courant d'azote. Le produit ainsi traité se dissout dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique. Il ne contient plus de silice. On précipite ensuite par l'ammoniaque et l'oxyde lavé est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré en grand excès. Le fer est alors éliminé par plusieurs traitements de la solution avec de l'éther jusqu'à ce que ce dernier dissolvant reste parfaitement incolore. Le chlorure de zirconium cristallise exempt de fer dans la solution aqueuse saturée d'éther. La zircone ainsi séparée contient 3 à 4 0/0 de celtium, mais elle ne nous a pas servi dans notre étude sur les sulfures.

Pour préparer ces derniers corps, nous faisons réagir l'acide sulfhydrique à haute température sur l'oxyde en utilisant le four spécial à résistance de carbone que nous avons déjà décrit (11) et qui permet de porter une substance vers 3000° dans un courant gazeux quelconque, autre que l'oxygène.

La zircone est mise dans une nacelle de graphite et l'on constate que la formation de sulfure n'a lieu qu'au-dessus de 1100°. On porte donc progressivement de 1100° à 1200° pendant une demi-heure. On observe qu'il se produit des fumées et souvent aussi un corps pyrophorique. La chauffe est menée de façon à éviter un trop fort dégagement de fumées, ce qui amènerait des pertes notables de zirconium. On élève ensuite à 1600° pendant une demi-heure, puis le même temps à 1700°. Il se forme ainsi un composé fondu, très bien cristallisé, qui correspond à la formule S^5Zr^3. Si, par suite d'une masse trop importante d'oxyde, le produit contient encore des traces de matière première non transformée, une pulvérisation suivie d'une nouvelle chauffe à 1700° fournit un corps pur qui permet ensuite d'obtenir les deux autres sulfures. On constate que le graphite intervient dans la réaction car la nacelle subit, en général, une perte de poids très nette. Le produit est cependant absolument exempt de carbone. Il ne contient pas de carbure et n'a dissous aucune trace de graphite.

Sulfure S^2Zr.

Il suffit de traiter le composé S^5Zr^3 préalablement pulvérisé, par un courant d'acide sulfhydrique à une température minimum de 900° et maximum de 1300°. La transformation est rapide et complète en moins d'une heure, surtout vers 1200°. On emploie toujours des nacelles de graphite pur.

Le produit ainsi isolé est un solide noir présentant quelques points brillants. Il prend une couleur brun rouge lorsqu'il est soumis à la pulvérisation. Au microscope, il est amorphe, et d'une façon générale opaque ; on perçoit cependant quelques parties transparentes d'aspect vitreux et de couleur brun foncé.

L'analyse des sulfures de zirconium a été effectuée par deux méthodes différentes, la première en oxydant au moyen d'un excès de brome en présence d'eau et de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Le sulfure se dissout intégralement (s'il y avait du carbure il serait également oxydé et solubilisé) ; la zircone non transformée et le graphite passent en résidu insoluble. Après quelques heures, on élimine le brome en excès au moyen d'une douce chaleur, puis on précipite par l'ammoniaque. L'oxyde séparé par filtration contient une petite quantité de sulfate basique. Le précipité est donc redissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis à nouveau précipité par de l'ammoniaque. Après longue calcination au moufle, on obtient de la zircone. Dans la totalité des eaux de lavage, on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

Un autre procédé, que nous avons également utilisé, consiste à effectuer la combustion du produit dans un courant d'oxygène et à faire barboter les gaz obtenus dans de l'eau contenant un léger

excès de brôme. La combustion est faite dans un tube en porcelaine qu'on porte finalement vers 1000° afin que la zircone soit totalement privée de sulfate basique. L'appareil est lavé ultérieurement avec de l'eau bromée de façon à récupérer une petite quantité de soufre qui n'a pas été oxydée ou des traces d'acide sulfurique condensées sur les parois du tube.

Ces deux modes opératoires ne permettent pas de doser le carbure, s'il y en a. On s'aperçoit cependant de la présence de ce corps parce que, dans ce cas, la somme du soufre avec le métal ne correspond plus exactement à la prise d'essai. Pour doser le carbure dans certains produits nous avons utilisé la combustion en présence de chromate de plomb.

Les deux méthodes de dosage du sulfure conduisent aux résultats suivants :

	Trouvé			Théorie pour S^2Zr
Soufre	—	41,18	41,38	41,28
Zirconium	59,21	58,58	58,49	58,72
		99,76	99,87	100,00

Le produit ne contient ni carbure, ni graphite dissous.

La densité à 0° du composé finement pulvérisé, effectuée dans le tétrachlorure de carbone, a été trouvée égale à la valeur suivante : $d_0^0 = 3,87$.

L'action de la chaleur dans le vide a été réalisée dans un tube de porcelaine, le produit étant placé dans une nacelle de graphite. Le corps commence à se désulfurer à la température de 1000° sans que l'on observe ni fusion ni volatilisation du composé métallique. Après 1 heure, il a perdu 2,75 0/0 de soufre ; puis il fournit le sulfure S^5Zr^3 s'il a été porté pendant le même temps à 1100°.

Dans une atmosphère d'acide sulfhydrique la désulfuration ne s'effectue qu'à 1400° en donnant naissance au même composé S^5Zr^3.

L'action d'une très haute température a été effectuée dans l'hydrogène et dans l'azote. En présence du premier de ces gaz à 2000°, la désulfuration est très accentuée, elle s'accompagne d'une carburation. Il n'y a pas de volatilisation du composé métallique. Après 1 heure à cette température le produit est gris et n'est pas encore fondu ; il contient 11 0/0 de soufre et 3 0/0 de carbone, il est complètement attaqué par le brome. A 2800° après 1 heure, on obtient un culot fondu, brillant, ne renfermant plus que des traces de soufre (0,15 0/0) absolument insoluble dans le brôme. C'est un carbure ayant dissous 5 0/0 de graphite qui se dépose très bien cristallisé par refroidissement.

Dans l'azote à 2000° on observe une désulfuration complète et une transformation en azoture et en carbure. Le premier de ces composés paraît se volatiliser car la perte de poids atteint 20 0/0 en une heure. A 2500° le produit n'est pas encore fondu : on obtient encore un mélange d'azoture et de carbure. La volatilisation, en dix minutes de chauffe, varie entre 50 et 75 0/0.

Sulfure S^5Zr^3.

La préparation de ce dérivé a été donnée au début de ce mémoire; c'est le composé qui se forme directement par l'action de l'acide sulfhydrique sur la zircone en élevant la température finalement à 1700°.

On obtient un corps solide, fondu, très bien cristallisé avec un aspect noir et de vifs reflets d'une couleur bleu acier. Au microscope il se présente sous forme de lamelles quadrangulaires et hexagonales très plates et réfléchissant très bien la lumière. On note également quelques parties transparentes de teinte rouge.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants :

	Trouvé			Théorie pour S^5Zr^3
Soufre	36,83	36,76	36,98	36,94
Zirconium	62,82	62,68	63,16	63,06
	99,65	99,44	100,14	100,00

Ce produit ne contient ni carbure, ni graphite dissous.

La densité $d_0^0 = 4,10$.

L'action de la chaleur dans le vide a été réalisée avec le four à résistance de carbone que nous avons décrit en collaboration avec M. Lebeau (12) et qui permet d'atteindre 2300° dans un vide voisin du millième de millimètre de mercure. La désulfuration s'observe à partir de 1300°. Elle est lente à cette température. La perte est de 1,7 0/0 en une heure. Après 2 heures de chauffe à 1400°, on isole le sulfure S^3Zr^2. On n'observe ni fusion ni volatilisation du composé métallique.

Dans l'hydrogène à la pression atmosphérique, la désulfuration est plus lente, et le même composé S^3Zr^2 s'obtient après 1 heure de chauffe à 1700°. A des températures supérieures, dans l'hydrogène ou dans l'azote, on aboutit aux résultats que nous avons indiqués pour le dérivé S^2Zr.

Sulfure S^3Zr^2.

Il se prépare à partir du composé S^5Zr^3, soit en le soumettant à l'action du vide cathodique à une température de 1400° pendant 2 heures, soit en le chauffant dans une atmosphère d'hydrogène pendant 1 heure à 1700°.

Le produit ainsi isolé est un solide cristallisé à aspect très brillant, brun, rose mordoré s'il a été préparé dans le vide. Obtenu dans l'hydrogène, son aspect est plus foncé et noirâtre. Au microscope, il est opaque, mais fort bien cristallisé en lames plates quadrangulaires.

Par analyse, on obtient les chiffres suivants :

	Trouvé			Théorie pour S^3Zr^2
Soufre	34,66	34,77	34,23	34,52
Zirconium	64,63	65,31	65,74	65,48
	99,29	100,08	99,97	100,00

Le produit ne renferme ni carbure, ni graphite dissous.

La densité $d_0^0 = 4,62$.

Au moyen de la chaleur et du vide on observe une désulfuration au-dessus de 1500°. Celle-ci est très lente et l'on ne peut pratiquement obtenir ainsi le sulfure S^4Zr^3, tout au moins en opérant dans un four à résistance de graphite, car il est nécessaire d'élever la température à 1600°, et l'on observe alors qu'en se désulfurant très lentement, le produit fixe du carbone avant que sa composition soit devenue celle du sulfure cherché. La fixation de carbone est de 0,5 0/0 après 4 heures de chauffe à 1600° et de 1 0/0 après 5 heures à 1700°. A cette température, on n'observe ni fusion ni volatilisation du composé métallique. En portant à 2100° dans le vide, le produit est dissocié (il reste 16 0/0 de soufre), et fortement carburé (40 0/0 de carbure) : mais il n'est pas encore fondu. Il se volatilise très légèrement.

Dans l'hydrogène, la désulfuration et la carburation n'apparaissent d'une façon sensible qu'au-dessus de 1750°. A des températures plus fortes, dans l'hydrogène ou dans l'azote, on observe les résultats que nous avons déjà fournis pour le sulfure S^2Zr.

Sulfure S^4Zr^3.

Le composé S^3Zr^2 fournit un corps dont la composition correspond très sensiblement au sulfure S^4Zr^3 lorsqu'on le chauffe dans le vide à la température de 1600°. Toutefois le corps ainsi isolé n'a pas été étudié car, opérant dans un four à graphite, nous avons toujours obtenu un produit très légèrement carburé.

Propriétés chimiques.

En ce qui concerne ces propriétés nous indiquerons les résultats pour chaque réactif en mentionnant les particularités qui auront été observées à propos de chaque sulfure.

Le chlore sec exempt d'air est sans action jusqu'à 235°. A cette température, du chlorure de zirconium commence à se volatiliser avec le sulfure S^5Zr^3. Le composé S^2Zr se transforme à 250° puis S^3Zr^2 vers 280°.

Le brome sec en présence d'air transforme les trois corps en bromure dès la température ordinaire. L'action est lente. On a constaté qu'elle était intégrale au bout de 12 jours. Le soufre passe à l'état de dérivé halogéné sans fournir un sulfate. En présence d'eau la réaction devient beaucoup plus rapide et l'oxydation du soufre est totale. Cette transformation peut servir au dosage de ce dernier élément.

L'oxydation au moyen de l'oxygène gazeux s'effectue à assez basse température. S^3Zr^2 fournit des traces d'anhydride sulfureux et de soufre libre à partir de 180° ; mais il ne s'agit là que d'une réaction très lente. L'oxydation devient plus rapide vers 250°. Il se produit également une petite quantité de sulfate basique dont le dégagement peut être noté vers 400°. Après 3 heures à cette température, le résidu est formé d'oxyde contenant 27 0/0 de sulfate (exprimé en sulfate de zirconyle). Il y en a encore 7,5 0/0 à 750°, et

l'oxyde n'est totalement privé de soufre que vers 1000°. Avec S^5Zr^3, l'anhydride sulfureux apparaît à l'état de traces à 225°. L'oxydation devient rapide à 300°. Après 2 heures à 575°, il reste 23 0/0 de sulfate de zirconyle. Enfin le sulfure S^3Zr^2 ne fournit de l'anhydride sulfureux qu'à 350°, mais la transformation est de suite rapide.

L'action de l'oxygène conduit donc à l'obtention d'anhydride sulfureux, de sulfate basique et d'oxyde. On note le début de la transformation à 180° pour S^2Zr, 225° avec S^5Zr^3, et 350° pour S^3Zr^2 ; les réactions acquièrent une vitesse appréciable respectivement vers 250°, 300° et 350°.

On a volatilisé du soufre sur ces sulfures dans un courant d'hydrogène à 600°, à 800° et à 1000°. Il n'y a aucune action jusqu'à 800°. Comme avec l'acide sulfhydrique, on observe que les dérivés moins sulfurés que S^2Zr se transforment lentement en ce dernier composé à 1000°.

Ces corps sont stables en présence d'eau à la température ordinaire et même à l'ébullition. La transformation s'effectue très lentement à partir de 200° avec production partielle de sulfate, d'acide sulfhydrique et d'oxyde. A 300° l'attaque est rapide et le résidu est constitué par de l'oxyde contenant une petite quantité de sulfate basique.

Le gaz chlorhydrique sec transforme ces corps en chlorure : à partir de 165° avec S^2Zr, à 210° pour S^5Zr^3 et à 280° avec S^3Zr^2. La réaction est très lente à ces températures ; avec le premier sulfure elle est complète après 2 heures à 450°. La volatilisation du chlorure est alors totale.

La solution aqueuse commerciale concentrée du même acide ne réagit pas sur le sulfure S^3Zr^2, même à l'ébullition. Avec les deux autres, l'attaque est très lente même à chaud, il se produit de l'acide sulfhydrique et du chlorure qui se dissout. Avec l'acide dilué à 10 0/0, la réaction ne s'effectue que très lentement à froid, mais beaucoup plus rapidement à l'ébullition. Les mêmes composés prennent naissance.

L'anhydride sulfureux réagit par oxydation. Il se produit du soufre et en même temps le sulfure se transforme en oxyde et en sulfate basique. La réaction débute à des températures croissantes quand on passe d'un dérivé à un autre moins riche en soufre. On observe un commencement de transformation à 140° pour S^2Zr, 170° avec S^5Zr^3 et 175° pour S^3Zr^2. A ces températures, l'attaque est extrêmement lente ; la vitesse devient appréciable pour le premier vers 210° et à 265° pour les deux autres. Suivant la température finale et la durée de chauffe, le résidu contient ces quantités différentes de sulfate. Nous avons exprimé ces dernières teneurs en sulfate de zirconyle SO^4ZrO. Après 2 heures à 300°, le sulfure S^2Zr contient encore 4 0/0 de corps non transformé et 63 0/0 de sulfate basique. Le dérivé S^5Zr^3, après 1 heure à 400°, est totalement oxydé et renferme 40 0/0 de sulfate ; enfin, S^3Zr^2, après 4 heures à 400°, contient 20 0/0 de sulfate.

Ces diverses réactions, obtenues avec l'anhydride sulfureux, fournissent des résultats d'oxydation analogues à ceux observés avec l'oxygène gazeux ; mais il faut remarquer que les tempéra-

tures de début de transformation ainsi que celles d'attaque rapide sont inférieures dans le cas de l'anhydride sulfureux.

L'acide sulfurique concentré et froid a une action croissante quand on passe du dérivé le plus sulfuré à ceux qui le sont moins. S^2Zr n'est nettement attaqué qu'après 24 heures mais la transformation est complète en 8 jours. Il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage, et du sulfate qui se dissout; comme produits insolubles il reste un sulfate acide et du soufre libre.

La réaction est nettement plus rapide avec S^5Zr^3 et surtout avec S^3Zr^2. La transformation complète exige cependant encore plusieurs jours. Avec l'acide dilué à 10 0/0 il se forme de l'acide sulfhydrique et du sulfate soluble ; cette attaque est très lente à froid, spécialement avec S^3Zr^2 ; elle est encore très incomplète après 10 jours même dans le cas des autres sulfures.

L'acide sulfhydrique permet de transformer les composés S^3Zr^2 et S^5Zr^3 avec production du dérivé le plus sulfuré S^2Zr en opérant à une température supérieure à 800° sans toutefois dépasser 1300°. La réaction est particulièrement avantageuse vers 1200°, car elle devient complète en moins d'une heure.

L'ammoniac en solution aqueuse est sans action à froid ou à l'ébullition sur les sulfures S^3Zr^2 et S^5Zr^3. Par contre, le corps S^2Zr perd une partie de son soufre.

A l'état gazeux, et parfaitement desséché, l'ammoniac réagit à 1000° sur les trois composés ; il se forme un azoture inattaquable par le brôme. Toutefois, la transformation est loin d'être complète ; même après une chauffe de 5 heures elle ne s'effectue que sur 25 0/0 environ du produit.

L'acide azotique concentré attaque violemment à froid ces composés. Il se produit des vapeurs nitreuses, du soufre et du nitrate de zirconium à l'état dissous. Il ne se forme pas de sulfate. Avec l'acide dilué à 10 0/0 on obtient également du nitrate et du soufre il se dégage de l'acide sulfhydrique, mais il ne se forme toujours pas de sulfate. En 24 heures, l'action est complète sur S^3Zr^2, presque totale avec S^5Zr^3 ; par contre, elle n'est pas sensible pour S^2Zr.

L'anhydride carbonique sec n'attaque pas S^2Zr à 400°, mais ce gaz le transforme lentement à 500°. La réaction n'est pas encore complète après 15 heures. Avec les deux autres sulfures, l'attaque est également partielle dans les mêmes conditions de temps et de température. Suivant l'équation ci-après, il se produit du soufre, de la zircone et de l'oxyde de carbone.

$$S^2Zr + 2CO^2 = 2CO + S^2 + ZrO^2$$

A la température de 1000° et en présence d'hydrogène, le magnésium réagit sur ces composés et se transforme en sulfure. Avec un excès de magnésium et une chauffe d'une heure, nous n'avons pas obtenu une désulfuration complète du zirconium.

La lessive de soude est sensiblement sans action soit à froid, soit à l'ébullition sur S^3Zr^2. Par contre S^2Zr se transforme totalement en 24 heures à froid et très rapidement à chaud ; en solution,

on trouve du sulfure et, en résidu insoluble, de la zircone hydratée. Le composé S^5Zr^3 subit une attaque beaucoup plus lente et partielle.

Les sulfures de plomb et d'antimoine chauffés en présence d'hydrogène à 1000° ne fournissent pas de sels doubles. Ils subissent seulement une dissociation qui est connue et engendrent de l'acide sulfhydrique permettant de transformer le sel de zirconium en sulfure S^2Zr si le composé employé contenait moins de soufre.

La solution aqueuse d'acide oxalique à froid ou à chaud réagit lentement et incomplètement avec production d'acide sulfhydrique.

Les oxydants en solution aqueuse ont une action en général très lente. Il faut excepter S^2Zr qui est rapidement transformé par l'eau oxygénée neutralisée. En quelques minutes, la réaction est complète. Il se dégage de l'acide sulfhydrique ; de l'acide sulfurique se trouve en solution aqueuse et la zircone reste insoluble à l'état de sulfate basique. Avec le même réactif, S^5Zr^3 est également attaqué à froid mais beaucoup plus lentement ; enfin S^3Zr^2 ne commence à se transformer qu'après quelques minutes et avec une faible vitesse.

Le permanganate de potassium, soit à froid, soit à chaud, n'oxyde que lentement ces composés. Après 6 heures au bain-marie ou 3 jours à froid, l'attaque est encore incomplète. La zircone reste insoluble et mélangée à de l'oxyde noir de manganèse. Le soufre est oxydé et solubilisé à l'état de sulfate de potassium.

Le ferricyanure a une action très faible. Il se dégage des traces d'acide sulfhydrique et il reste en insoluble de la zircone et du soufre libre. L'attaque est très lente avec S^3Zr^2, encore plus avec S^5Zr^3 ; enfin elle est sensiblement nulle avec le dernier sulfure S^2Zr.

En résumé, l'acide sulfhydrique réagit sur la zircone à partir de 1100° ; et, en élevant la température à 1700°, on isole un sulfure S^5Zr^3. Ce corps, dans le vide à 1400°, donne S^3Zr^2 ; puis en le réchauffant à 1300° dans l'hydrogène sulfuré il fournit un autre sulfure S^2Zr. Ces trois corps sont nettement cristallisés et définis. La densité augmente si l'on passe d'un produit à un autre moins sulfuré : 3,87-4,10 et 4,62.

Dans le vide, une désulfuration partielle s'effectue respectivement à 1000°-1300° et 1500° ; en opérant sur du graphite, la carburation apparaît très lentement à 1600°. Dans l'hydrogène à la pression atmosphérique, ces phénomènes se produisent beaucoup plus lentement ; la carburation ne s'observe qu'à 1750°. La désulfuration complète n'a été obtenue qu'à 2800°, le corps s'étant transformé en un carbure non volatil ayant dissous 5 0/0 de graphite. Dans l'azote, à haute température, on constate qu'il se forme un nitrure volatil en même temps que la désulfuration se produit et qu'une carburation prend naissance. La formation de nitrure peut, du reste, s'observer dans l'action de l'ammoniac gazeux à 1000°.

En ce qui concerne les propriétés chimiques, l'activité des réactifs diminue d'une façon générale si le composé est moins sulfuré.

L'attaque par les acides minéraux ou organiques ne s'effectue que lentement à froid, sauf avec l'acide nitrique concentré qui réagit violemment. Avec l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique dilué, c'est S^2Zr qui se trouve le plus stable ; il reste même inattaqué

par ce dernier réactif alors que S^3Zr^2 est totalement transformé en 24 heures.

Les alcalis réagissent tous à froid sur S^2Zr ; les deux autres sulfures sont stables avec l'ammoniaque, même à l'ébullition ; S^3Zr^2 reste aussi inattaqué par la lessive de soude.

La plupart des composés oxygénés oxydent ces sulfures. Il faut même noter que l'anhydride sulfureux réagit à des températures plus basses que l'oxygène mais cependant supérieures à 100°. Il se forme de l'oxyde et du sulfate basique de zirconium. L'eau ne réagit qu'à partir de 200°. L'anhydride carbonique est réduit à 500° en oxyde de carbone, en même temps qu'il se forme du soufre et de l'oxyde. Le chlore réagit vers 250° et le brôme lentement dès la température ordinaire.

Le composé S^2Zr seul est stable en présence d'une solution de ferricyanure de potassium, par contre la stabilité augmente avec les corps les moins sulfurés dans le cas de l'eau oxygénée et du permanganate de potassium. La zircone reste insoluble en oxyde ou en sulfate basique ; le soufre est totalement oxydé et passe à l'état d'acide sulfurique ou de sulfate.

Bibliographie.

(1) Berzélius, *Ann. Pogg.*, 1825, t. **4**, p. 117 ; *Ann. chim. Phys.*, 1825, (2), t. **29**, p. 337.
(2) Hauser, *Z. anorg. Chem.*, 1907, t. **53**, p. 74.
(3) Wedekind et Lewis, *Lieb. Ann. Chem.*, 1913, t. **395**, p. 188.
(4) Moissan et Lengfeld, *C. R.*, 1896, t. **112**, p. 651.
(5) Van Arkel, *Physica*, 1924, t. **4**, p. 286.
(6) Van Arkel et de Boer, *Z. anorg. Chem.*, 1925, t. **148**, p. 345.
(7) Paykull, *Bull. Soc. chim.*, (2), 1873, t. **20**, p. 65.
(8) Venable et Dietz, *J. Elisha. Mitchell. Scient. Soc.*, 1921, t. **38**, p. 74.
(9) Feild, *Trans. amer. inst. min. mét. eng.*, 1923, t. **69**, p. 848 ; 1924, t. **70**, p. 201 ; Brevet américain, n° 1.544.824, 1925.
(10) Frémy, *Ann., Chim. Phys.*, (3), 1832, t. **38**, p. 326 ; *C. R.*, 1853, t. **36**, p. 178.
(11) Picon, *C. R.*, 1931, t. **192**, p. 684 ; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 703.
(12) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1924. t. **178**, p. 1151.
(13) v. Hevesy et Berglund, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 2372.
(14) Matignon, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1291.

N° 125. — Sur les acides cinnamiques cis et trans. Empêchement stérique ; par J. MANTA.

(15.7.1933.)

Des mesures de saponification ont été faites sur les esters cinnamiques cis et trans, de trois séries différentes : série acyclique, esters éthyliques ; série aromatique, esters benzyliques. série cyclique, esters cyclohexyliques. Le rapport des constantes de sapo-

nification a été trouvé : K-trans/K-cis = 2. Ce résultat est à l'inverse des forces des acides et peut être expliqué par la notion d'empêchement stérique. Les deux facteurs *force d'acide* et *facteur stérique* agissent en sens inverse pour l'acide allocinnamique. Quant aux esters correspondants des acides phénylpropiolique et hydrocinnamique, ils se saponifient cent fois et quatre fois plus vite que l'acide cis. Le mélange alcool-eau employé comme solvant agit suivant le rapport des vitesses de saponification. En passant de l'alcool absolu à l'alcool à 96°, les vitesses ont été augmentées six fois.

L'acide allocinnamique résulte aussi de l'hydrogénation catalytique sur noir de platine. Il est préférable pourtant d'employer le palladium colloïdal pour l'obtention des corps éthyléniques cis.

La notion d'empêchement stérique a été appliquée aux réactions les plus diverses telles que : estérification des acides et des alcools, saponification des esters, hydrolyse des amides, chlorures d'acides, nitriles, réactions des amines, hydrogénations catalytiques au platine ou au palladium, etc.

Dans les estérifications et saponifications des acides, il y a deux facteurs qui sont mis en évidence : *la force de l'acide* et le *facteur stérique*. Les travaux de V. Meyer, Goldschmidt sur l'estérification des acides aromatiques, de Sudborough sur les acides saturés ou éthyléniques, gras et aromatiques, ont montré que l'introduction des radicaux en α par rapport au COOH dans les acides gras et en ortho dans les acides aromatiques, diminue la vitesse d'estérification. Pour la saponification des acides par les alcalis, la vitesse de saponification est d'autant plus grande que l'acide est plus fort. Pourtant le facteur stérique peut produire une exception à cette règle. C'est ainsi qu'en comparant les esters benzoïques substitués en ortho avec leurs isomères méta et para, Kindler trouve que l'éther ortho a les vitesses les plus faibles, bien qu'il corresponde à l'acide le plus fort (1). Les esters éthyliques des : acétate, mono-, di- et triméthylacétates ont des vitesses de saponification décroissantes à mesure que le nombre de méthyle augmente, bien que les forces des acides soient peu différentes (2). On pourrait encore citer de nombreux exemples tels que l'a fait M. Vavon dans une conférence au collège de France (3).

Les radicaux introduits auprès d'une fonction introduisent certainement une autre influence que l'influence stérique. Cette influence est due à un échange de forces entre la fonction et le substituant, ce qui modifie l'aptitude réactionnelle de la fonction. Cette influence se manifeste aussi par une perturbation que le radical introduit dans la molécule transmet le long de la chaîne. La notion d'empêchement stérique se superpose aux idées ci-dessus.

Sous l'inspiration et la direction de M. Vavon, nous avons

(1) Kindler, *Lieb. Ann. Chem.*, 1926, t. **450**, p. 1; 1927, t. **452**, p. 90 1928, t. **464**, p. 278.
(2) Sudborough, *J. Chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 229.
(3) Vavon, *Bull. Soc. Chim.* 1931, t. **49**, p. 954.

entrepris des mesures de saponification sur les esters des acides cinnamiques cis et trans. En effet, en considérant les forces des deux acides, il faudrait que ce soit l'acide cis qui s'estérifie le plus vite. (Les constantes de dissociation sont pour l'acide trans $3,68.10^{-5}$ et pour l'acide cis $14,1.10^{-5}$). De même la vitesse de saponification des esters de l'acide cis devrait être, pour les mêmes motifs, plus grande.

L'étude de l'estérification des acides cinnamiques, hydrocinnamiques et phénylpropiolique a été faite par Sudborough (4). Les vitesses d'estérification qu'il donne pour les acides cinnamique et allocinnamique sont du même ordre. Nos expériences nous ont montré que cette comparaison n'est pas possible à cause de la facile stéréomutation de l'acide allo dans la forme trans. Ce fait semble avoir échappé aux auteurs. L'étude de la saponification que nous entreprenons porte sur les esters de trois séries différentes des acides cinnamiques : série acyclique, esters éthyliques ; série aromatique, esters benzyliques; série cyclique, esters cyclohexyliques. Les résultats montrent que le rapport K trans/K cis est égal à 2, c'est-à-dire que l'acide cis a une vitesse de saponification deux fois plus petite que l'acide trans. Cette différence est l'inverse de celle qu'on attend si l'on tient compte seulement du facteur *force de l'acide*; au contraire elle est d'accord avec la notion d'empêchement stérique. D'après cette notion c'est pour les esters de l'acide allocinnamique que les vitesses de saponification doivent être plus petites, car dans la constitution de la molécule le groupe phényle est du même côté que le carboxyle, ce qui apporte un encombrement. *Les deux facteurs qui déterminent la vitesse de saponification, force de l'acide et facteur stérique, agissent en sens inverse dans le cas de l'acide cinnamique cis*; ce que nous mesurons, c'est la résultante de ces facteurs et l'expérience prouve que le facteur stérique est prédominant.

Ce fait est d'accord avec ce que M. Vavon a trouvé par ailleurs, sur les isomères cis trans cycliques.

Ayant à préparer les corps acétyléniques et saturés correspondant aux acides cinnamiques, nous avons aussi étudié les vitesses de saponification de leurs esters. Nous avons trouvé que les esters de l'acide phénylpropiolique se saponifient cent fois plus vite que les esters de l'acide allocinnamique et que les esters hydrocinnamiques se saponifient quatre fois plus vite que ceux de l'acide cis.

Les mesures faites ont montré que le solvant mélange alcool-eau influe sur les vitesses de saponification, et que, en passant de l'alcool absolu à l'alcool à 96°, les vitesses se trouvent augmentées six fois.

L'étude est divisée en deux partie : I. Préparation de l'acide allocinnamique et essais d'estérification. II. Préparation de quelques esters des acides cinnamiques isomères et étude de leur saponification.

(4) Sudborough, *J. Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 1840; 1909, t. 95, p. 315.

I. *Préparation de l'acide allocinnamique.*

Hydrogénation par le palladium colloïdal de l'acide phénylpropiolique. — La méthode d'hydrogénation par le palladium colloïdal a été appliquée par Paal et Hartman en employant le palladium obtenu à l'aide du protalbinate de sodium et le chlorure de palladium, sous l'influence de l'hydrogène. Bourguel (5) remplace les acides albuminoïques par l'amidon qui sert de support. Nous avons choisi la dernière méthode et voici notre façon d'opérer.

On prend 0,5 g. d'amidon bien lavé, on le fait bouillir dans 20 cm³ d'eau, à ce moment ou ajoute le chlorure de palladium. en quantité telle qu'on ait 5 cg. de palladium pour 20-30 g. de produit à hydrogéner. Le catalyseur ainsi obtenu est mis dans une essoreuse et ajouté à de l'acide phénylpropiolique en solution alcoolique. On met l'essoreuse en communication avec un flacon gradué rempli d'hydrogène, on chasse l'air par un courant d'hydrogène, on bouche l'essoreuse et on l'agite sur une machine à secouer. L'opération est suivie en notant les volumes d'hydrogène consommé. A la fin on filtre la solution, on chasse le solvant sous vide, on reprend le résidu par l'eau et on neutralise avec de la soude. Par précipitation avec un acide, extraction à l'éther, on obtient, après évaporation de celui-ci, une huile jaune dont cristallise d'abord l'acide isocinnamique 38°, qui, après quelques heures, se transforme en acide 57° pour devenir après quelques mois l'acide allocinnamique stable fondant à 68°. On peut du reste avoir la dernière forme en introduisant des germes.

Hydrogénation par le noir de platine. — Nous avons utilisé pour ces hydrogénations la technique de M. Vavon (6). Par hydrogénation au noir de platine de l'acide phénylpropiolique, l'expérience a montré qu'on obtient un mélange des deux acides cinnamiques isomères, de l'acide hydrocinnamique et de l'acide acétylénique. Si ce mélange est neutralisé par la soude et si la solution neutre est précipitée par l'acide sulfurique en quantité telle qu'on libère la moitié du poids total des acides initiaux, à partir de l'huile obtenue par extraction à l'éther, cristallise un peu d'acide allocinnamique fondant à 38°. Etant donné ces résultats, nous avons pensé effectuer une hydrogénation ménagée de l'acide phénylpropiolique. Cela pouvait diminuer l'hydrogénation de l'acide éthylénique formé et laisser comme impureté l'acide phénylpropiolique plus facile à séparer que l'acide complètement hydrogéné.

Une solution alcoolique M/2 d'acide phénylpropiolique est hydrogénée avec 2 g. de noir de platine; elle absorbe seulement 3/4 molécule d'hydrogène. L'opération finie on chasse l'alcool sous vide, on reprend le résidu par l'eau et on neutralise par la soude. On précipite enfin par l'acide sulfurique dilué, 3 fractions représentant respectivement 50,25 et 25 0/0 de la quantité totale d'acide. Chaque portion est extraite à l'éther, lequel, une fois chassé, laisse trois portions d'huile. De la première fraction cristallise de l'acide

(5) Bourguel, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1753.
(6) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 1253.

allocinnamique. La deuxième contient encore de l'acide allocinnamique qu'on sépare à l'éther de pétrole et de l'acide trans fusible à 133°. La troisième fraction contient l'acide phénylpropiolique qui n'a pas été hydrogéné.

La formation de l'acide cinnamique dans ces expériences peut être expliquée par l'hypothèse que le noir de platine influence l'équilibre de la molécule d'acide cis au moment de sa formation. Les expériences que nous avons faites pour provoquer une isomérisation de l'acide ailocinnamique par le noir de platine imprégné ou non d'hydrogène, ont été négatives. Ceci prouve que le phénomène d'isomérisation dans la forme trans n'est pas un phénomène postérieur à la formation de l'acide cis.

Salkind ayant montré que dans l'hydrogénation des corps éthyléniques par le palladium colloïdal ou noir, il y avait deux réactions successives, avec une différence nette de vitesse, nous avons cherché à vérifier ces résultats sur l'acide phénylpropiolique. Deux essais ont été effectués dans des conditions comparables, l'un avec le palladium colloïdal, l'autre avec le noir de platine. Dans chaque essai on utilise 2,92 g. d'acide phénylpropiolique dans 50 cm^3 d'alcool :

	Essais avec 1,2 g. noir de Pt.		Avec 0,03 g. Pd. colloïdal
Acétylénique	0- 100 cm^3	= 1 min.	5 min.
	100- 200	= 1,5	5
	200- 300	= 1,5	3
	300- 400	= 1,5	3
	400- 500	= 1,5	3
Ethylénique	500- 600	= 2	3
	600- 700	= 2	4
	700- 800	= 2	4
	800- 900	= 3	6
	900-1000	= 6	8
Noyau	1000-1100	= 22	1000 arret.

On n'observe donc aucun changement de vitesse après fixation d'une molécule d'hydrogène.

Etant donné que l'hydrogénation avec le palladium colloïdal des corps acétyléniques donne surtout le corps correspondant à une addition cis, nous avons effectué toutes les hydrogénations des corps acétyléniques par le palladium colloïdal.

L'éthérification des acides cinnamiques.

Une étude de l'estérification des acides cinnamiques a été faite par Sudborough et ses collaborateurs (*loc. cit.*). Ces auteurs ont mesuré les vitesses d'estérification des acides avec l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique. Les vitesses qu'ils donnent pour les acides cinnamiques et allocinnamiques sont du même ordre. Ce résultat est dû à ce que, dans ces conditions, l'acide allo s'isomérise facilement en acide trans. Ce fait semble avoir échappé aux auteurs. Sudborough et Roberts ont étudié également les vitesses d'estérification des acides cinnamiques substitués et de leurs isomères cis. Le substituant étant le chlore, le brome ou le phényle en position α par rapport au carboxyle. Dans ces expériences, l'isomère cis s'estérifie 4, 8 ou 60 fois plus difficilement que

le trans, suivant que le substituant est le chlore, le brome ou le radical phényle. Ces derniers faits sont donc d'accord avec la notion d'empêchement stérique qui prévoit une vitesse plus petite pour l'estérification de l'acide cis.

Nous avons fait des essais d'estérification avec ou sans catalysenrs. Dans le premier cas, en chauffant les acides avec l'alcool en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique à 2 0/0, nous avons trouvé qu'au bout de quelques minutes l'acide cis était transformé dans la forme trans. De même, en chauffant l'acide allo directement avec l'alcool butyllque normal à la température de 138° dans le xylène bouillant, nous avons constaté la même isomérisation que précédemment. D'autres essais, comme la réaction entre le sel de sodium de l'acide allo et le bromure d'éthyle, montrent la même isomérisation. D'ailleurs une mesure de cette forme, faite avec le cinnamate de sodium, prouve qu'à côté de la réaction envisagée il y a une mise en liberté importante d'acide cinnamique.

1,48 g. acide cinnamique (M/100) sont dissous dans l'alcool à 60°, neutralisés par la soude et additionnés de 1,09 g. de bromure d'éthyle. Le tout est complété à 100 cm³, mis au thermostat à 69° et sur des prélèvements de 5 cm³ on fait des titrages du bromure de sodium formé, par la méthode Charpentier-Volhard et en même temps d'acide libre avec une solution de soude $n/10$.

Temps	BrNa 0/0	Acide 0/0	Temps	BrNa 0/0	Acide 0/0
0	0	0	24	77	48
3	22	12	34	84	54
7	44	28	50	100	59
10	56	34			

Préparation de quelques esters et étude de leurs saponifications.

Nous avons préparé les esters éthyliques, cyclohexyliques et benzyliques des acides cinnamiques isomères et de l'acide hydrocinnamique et phénylpropiolique. Nous donnons ici la préparation des esters qui ne sont pas connus dans la littérature.

Allocinnamate de cyclohexyle. — Après un essai négatif de préparation de cet ester par réaction entre l'allocinnamate d'argent et l'iodure de cyclohexyle, nous l'avons obtenu par l'hydrogénation du phénylpropiolate de cyclohexyle par le palladium colloïdal. Dans ce but on fixe moins d'hydrogène que la quantité calculée (3/4) et le produit obtenu est saponifié par une quantité de potasse alcoolique dans une proportion de 50 0/0 de la quantité d'ester formée. Comme les vitesses de saponification pour les esters complètement hydrogénés sont très grandes, on élimine ceux-ci par saponification.

Après plusieurs rectifications, on obtient un produit ayant les constantes suivantes : Eb_{15} : 180°, $D_{18} = 1{,}0533$, $n_D^{16} = 1{,}5410$.

Analyse. — Subst., 0,1197 g.; CO^2, 0,3480 g.; H^2O, 0,0806. Trouvé : C 0/0, 78,15 ; H 0/0, 7,54. — Calculé pour $C^{15}H^{18}O^2$: C 0/0, 78,26; H 0/0, 7,82.

Phénylpropiolate de cyclohexyle. — Cet ester est obtenu par chauffage de l'acide phénylpropiolique avec le cyclohexanol, en

présence d'acide benzène-sulfonique comme catalyseur. Eb_9 : 190°, $n_D^{11} = 1,5575$.

Analyse. — Subst., 0,1526 g.; CO^2, 0,44 g.; H^2O, 0,098. — Trouvé : C 0/0, 78,64; H 0/0, 7,19. — Calculé : pour $C^{16}H^{16}O^2$: C 0/0, 78,93; H 0/0, 7,07.

Allocinnamate de benzyle. — Ce corps est obtenu par hydrogénation au palladium colloïdal du phénylpropiolate de benzyle. On distille sous vide et on recueille la partie qui passe à 204-205° sous 22 mm. Cristallisé dans l'alcool, l'allocinnamate fond à 34-35°.

Analyse. — Subst., 0,1072 g.; CO^2, 0,3165 g.; H^2O, 0,0580 g. — Trouvé : C 0/0, 80,52; H 0/0, 6,05. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2$: C 0/0, 80,63; C 0/0, 5,93.

Phénylpropiolate de benzyle. — Est obtenu par chauffage de l'acide avec l'alcool benzylique, en présence de l'acide benzènesulfonique. Une bonne partie du produit se décomposant quand on distille sous vide, il est préférable de chasser seulement l'alcool benzylique et de cristalliser le reste plusieurs fois dans l'alcool. Cristaux blancs fusibles à 35°.

Analyse. — Subst., 0,1298 g.; CO^2, 0,3860 g.; H^2O, 0,0611 g. — Trouvé : C 0/0, 81,32; H 0/0, 5,13. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^2$: C 0/0, 81,11 ; H 0/0, 5,26.

Saponification des esters.

Nous nous somme proposé de mesurer les vitesses de saponification des esters des acides cinnamiques, hydrocinnamique et phénylpropiolique. Dans ce but, on dissout l'ester dans l'alcool, on ajoute la quantité théorique de soude de laçon à avoir une solution M/40. 150 cm³ de solution sont transvasés dans une fiole bouchée à l'émeri et placés dans un thermostat. On attend que l'équilibre de température soit atteint, on note l'heure et, à l'aide d'une pipette, on fait des prélèvements de 20 cm³ qu'on titre avec un acide $n/20$ en présence de phtaléine du phénol. En opérant de même à des intervalles de temps convenables, on déduit la fraction saponifiée depuis le début de l'expérience, ce qui permet de calculer la constante d'après la formule des réactions bimoléculaires $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$, en exprimant le temps en heures, la concentration en mol. par litre.

Nos expériences ont été faites en employant comme solvant l'alcool absolu et l'alcool à 96°.

Comme exemples de saponification, nous donnerons ici ceux des esters éthyliques.

Nous prenons les quantités suivantes de chaque éther : 0,66 g. ester éthylénique; 0,668 g. ester hydrocinnamique et 0,653 ester phénylpropiolique que nous dissolvons dans le solvant choisi. On ajoute 7,5 cm³ de soude $n/2$ dans le même solvant et on complète le tout à 150 cm³. On fait des prélèvements de 20 cm³ qu'on titre à l'acide sulfurique $n/20$.

Essais alcool absolu, temp. 39°.

Durée	Trans			Cis		
	Acide $n/20$	0/0 transf.	K	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	9,5	0	—	9,5	0	—
6	7,65	19	0,42	8,5	10,5	0,21
10	6,5	31,5	0,48	7,8	17,8	0,2[illegible]
23	4,7	50	0,46	6,2	36	0,2[illegible]
47	3,0	68,5	0,48	4,5	52,6	0,2[illegible]
71	2,3	76	0,46	3,6	62	0,2[illegible]

Rapport des constantes de saponifications moyennes $= \frac{0,47}{0,21} =$ approx. 2.

Hydroccinnamate d'éthyle.

Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K	Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	9,3	0	—	8 h.	5,3	43	1,01
2	7,8	16	1,03	10	4,8	48	1,01
5	6,3	32	1,02	23	2,8	70	1,0[illegible]

K moyenne = 1,0.

Phénylpropiolate d'éthyle.

Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	8,4	0	—
15 min.	5,8	30	21
40 —	4,0	52	20
60 —	3,1	63	20
100 —	2,1	75	21

K moyenne = 20,5.

Essais alcool à 96°, temp. 39°.

Durée	Trans			Cis		
	Acide $n/20$	0/0 transf.	K	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	9,1	0	—	9,1	0	—
1	7,25	20	2,8	8,0	12	1,3
2	6,2	32	2,6	7,2	21	1,4
5	4,0	56	2,8	5,5	40	1,4
7	3,4	63	2,7	4,7	48	1,5
9	2,7	70	2,9	4,0	57	1,5

Rapport des constantes $= \frac{2,8}{1,5} =$ approx. 2.

Hydrocinnamate d'éthyle.

Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K	Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	8,9	0	—	1,5 h.	4,9	45	6,1
0,5	6,9	22	6,5	2,5	3,5	61	6,9
1	5,05	36	6,4	4,5	2,5	72	6,4

K moyenne = 6,4.

Phénylpropiolate d'éthyle.

Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 min.	7,3	0	—
15	2,1	71	130
30	1,0	86	172

K moyenne = 154.

Alcool à 96°. Temp. 0°.
Phénylpropiolate d'éthyle.

Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K	Durée	Acide $n/20$	0/0 transf.	K
0 h.	8,0	0	—	5 h.	3,8	47	2,8
1	6,5	19	2,8	7	3,2	60	2,7
2	5,7	23	2,5	10	2,5	69	2,7

K moyenne = 2,7.

Nous ne donnons pas les détails des mesures faites pour les esters cyclohexyliques et benzyliques. Le tableau suivant résume les mesures faites donnant simplement les constantes de saponification. Le rapport des constantes est exprimé par comparaison avec la constante de saponification de l'ester allocinnamique.

Ester	Constantes physiques		K = const. de saponification		Rapport des constantes	
	Ebullition	n_D	Alcool abs.	Alcool à 96°	Alcool abs.	Alcoo à 96°
Allocinnamate d'éthyle ..	133° sous 17 mm.	$n_{14} = 1,5450$	0,24	1,5	1	1,0
Cinnamate d'éthyle......	149 — 22 —	$n_{14} = 1,5603$	0,47	2,8	1,96	1,9
Hydrocinnam. d'éthyle ..	125 — 12 —	$n_{18} = 1,4960$	1,0	6,4	4,17	4
Phénylpropiol. d'éthyle..	150 — 10 —	$n_{18} = 1,5514$	20,0	154	83	102
Allocinn. de cyclohexyle..	180 — 15 —	$n_{16} = 1,5410$	0,16	0,85	1	1
Cinnam. de cyclohexyle .	189 — 9 —	$n_{11} = 1,5620$	0,32	1,8	2	2,1
Hydrocinn. — .	176 — 10 —	$n_{11} = 1,5423$	0,73	3,3	4,5	3,9
Phénylpropiol. — .	190 — 9 —	$n_{11} = 1,5575$	17	140	106	170
Allocinnam. de benzyle..	P.f. 34°-35°		0,21	1,3	1,0	1,0
Cinnamate — ..	P.f. 35°-36°		0,41	2,2	1,9	1,7
Hydrocinn. — ..	190-196° sous 12 mm.		1,0	3,7	4,5	3
Phénylproplol. — ..	P.f. 34°-35°		20,0	154	90	117

En considérant l'ensemble des résultats que nous récapitulons dans le tableau précédent, on constate que dans tous les cas expérimentés, ce sont les esters de l'acide allocinnamique qui ont les vitesses de réaction les plus petites. Le rapport K-trans/K-cis est égal à 2. Ce rapport reste le même avec les différents esters qu'on a expérimentés : série grasse, alcool éthylénique; série aromatique, alcool benzylique ; série cyclique, cyclohexanol.

La théorie de l'empêchement stérique peut nous rendre compte de cette propriété. Il faut donc admettre la forme cis pour les esters de l'acide allocinnamique. Ces résultats sont d'accord avec les travaux de Stöermer qui, par une autre méthode, établit la forme cis pour l'acide allocinnamique.

La comparaison des vitesses de saponification pour les esters acétyléniques, complètement hydrogénés et éthyléniques, montre des différences assez grandes.

L'éther acétylénique se saponifie très facilement (100 fois plus vite que l'éthylénique cis). Après lui se place le corps saturé (4 fois plus vite que l'éthylénique cis).

Nos expériences nous font observer une différence de vitesse de saponification pour un même ester, suivant que la réaction est faite dans l'alcool absolu ou l'alcool à 96°. Du fait d'avoir remplacé l'alcool absolu par l'alcool à 96°, la vitesse s'est trouvée 6 fois plus grande.

Cette variation de vitesse d'après la proportion du mélange eau-

alcool employée comme solvant est de même sens que celle que donnent le benzoate et l'isobutyrate d'éthyle. Pour ces esters la vitesse est en effet quatre fois plus grande dans l'alcool à 96°, et 1.000 fois plus grande dans l'alcool à 20°, que dans l'alcool absolu (7).

N° 126. — Préparation du phényl-3-(phényl-3'-oxy-3'-propanoyloxy)-3-propanoïque, de la phényl-1-pentanol-1-one-3 et de la phényl-1-heptanol-1-one-3; par **M. E. DITZ.**

(21.7.1933.)

Dans un travail antérieur j'ai étudié, en collaboration avec M. Tiffeneau et Mlle Jeanne Lévy (1), l'action des organomagnésiens sur des cétones de la série campholénique possédant un atome de carbone asymétrique en position β par rapport à la fonction cétone. Je me suis alors proposé de vérifier les résultats obtenus en faisant agir des organomagnésiens sur des cétols de la forme C^6H^5.CHOH.CH^2.CO.R.

Je pensais obtenir facilement ces produits en faisant agir les organomagnésiens R.Mg.X sur l'amide C^6H^5.CHOH.CH^2.$CONH^2$, obtenue elle-même par action de l'ammoniaque sur un ester du phényl-3-propanol-3-oïque-1. Malheureusement les rendements en cétols préparés de cette manière ont été tellement médiocres que j'ai dû abandonner momentanément cette étude. Je me borne donc pour le moment à décrire, d'une part, les cétols que j'ai pu obtenir au cours de ce travail, d'autre part, un nouvel acide-ester du type lactyllactique, le phényl-3-(phényl-3'-oxy-3'-propanoyloxy)-3-propanoïque C^6H^5.CH($OCOCH^2CHOHC^6H^5$).CH^2COOH, qui se forme par acidulation partielle du sel sodique de l'acide alcool.

Préparation du phényl-3-propanol-3-oïque-1 et de son ester du type lactyllactique. — Le phényl-3-propauol-3-oïque peut être obtenu par saponification de ses esters, préparés eux-mêmes par condensation de l'aldéhyde benzoïque et d'un ester bromacétique en présence de zinc (2).

Toutefois au cours de la saponification par la soude alcoolique de l'ester ainsi obtenu, j'ai constaté que l'addition d'une petite quantité d'acide minéral aux lessives alcalines précipite, non pas le phényl-3-propanol-3-oïque-1 cherché, fusible à 98°, mais un produit cristallisé blanc, fusible à 188°. Un second essai a montré qu'on obtient un meilleur rendement en ce produit en acidulant par une quantité d'acide légèrement inférieure à la moitié de la quantité nécessaire pour saturer toute la soude employée.

Phényl-3-(phényl-3'-oxy-3'-propanoyloxy)-3-propanoïque-1. — Ce nouveau produit possède également les propriétés d'un acide.

(7) CASHMOORE, MC. COMBIE, *J. Chem. Soc.*, t. 119, p. 970.
(1) M. TIFFENEAU, Mlle Jeanne LÉVY et E. DITZ, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 955.
(2) W. ANDRIJEWSKI, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1908, t. 40, p. 1635.

Un titrage à la soude $n/10$ en présence de la phénolphtaléine montre que son poids moléculaire est voisin de 334. En présence d'acide minéral il se décompose à froid en deux molécules de phénylpropanoloïque. Ce produit est donc du phényl-3-(phényl-3'-oxy-3'-propanoyloxy)-3-propanoïque-1, formé dans l'estérification d'une molécule de phényl-3-propanol-3-oïque-1 par une deuxième molécule du même acide, probablement au cours de l'acidulation du sel sodique.

Combustion de l'acide fusible à 188°, séché dans le vide sur P^2O^5. — Subst., 0,1638 g. — Trouvé : C 0/0, 61,58; H 0/0, 6,55. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O^5.2H^2O$: C 0/0, 61,71; H 0/0, 6,28.

La combustion montre que le produit fusible à 188° est bien du phényl-3-(phényl-3'-oxy-3'-propanoyloxy)-3-propanoïque mais cristallisé avec deux molécules d'eau. Le poids moléculaire de cet acide hydraté est de 350.

Le sel d'argent de cet acide n'a pas pu être préparé. En effet, une solution du sel de soude, additionnée d'une goutte d'acide nitrique et d'un excès de nitrate d'argent, donne par suite de l'hydrolyse de l'acide-ester un précipité de phénylpropanoloate d'argent.

Dosage d'argent du phénylpropanoloate d'argent. — Subst., 0,2093 g.; ClAg, 0,1090. — Trouvé : Ag 0/0, 39,18. — Calculé pour $C^9H^9O^3Ag$: Ag 0/0, 39,53.

Notons enfin que notre acide ester n'est pas décomposé par un chauffage d'une heure avec un excès de soude alcoolique $n/2$.

Restait à vérifier si cet acide-ester se formait vraiment seulement pendant l'acidification incomplète du sel de sodium du phényloxypropanoïque ou s'il préexistait déjà dans les esters méthyliques et éthyliques initiaux. Pour cela, j'ai déterminé par cryoscopie le poids moléculaire de l'ester éthylique.

Cryoscopie de l'ester éthylique. — Subst., 0,4300 g.; C^6H^6, 26,9 g.; Δt, 0,40° — Poids moléculaire trouvé 200. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: 194 :

Les esters formés dans la condensation du benzaldéhyde et de l'ester bromacétique dérivent donc bien de l'acide phényl-3-propanol-3-oïque et c'est seulement quand on acidifie incomplètement la solution de son sel de sodium que ce dernier se transforme en acide-ester.

Préparation de la phényl-1-pentanol-1-one-3. — Deux molécules de bromure de magnésium éthyle dissoutes dans environ 1 l. d'éther sont additionnées de 41 g. d'amide du phényl-3-propanol-3-oïque (1/4 mol.) finement pulvérisée et le tout est agité pendant une journée. Le lendemain on décompose par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuise à l'éther, sèche et évapore ces éthers et distille dans le vide. 7 g. de produit passent sous 2 mm. de 110 à 130°. Ils sont redistillés sous 2 mm. et la majeure partie passe mal de 110 à 127° et seulement très peu de produit passe de 127 à 130°. Cette dernière portion est constituée par la phényl-1-pentanol-1-one-3. Son indice de réfraction est $n_D = 1,528$; sa semicarbazone fond à 168°.

Dosage d'azote de la semicarbazone. — Subst., 0,0691 g., N_2 10,9 cm^3 à 20°, s/750 mm. — Trouvé : N 0/0, 18,14. — Calculé pour $C_{12}H_{17}O_2N_3$: N 0/0, 17,88.

La portion 110-127° donne également une semicarbazone mais celle-ci fond mal vers 158°. Elle ne donne pas d'abaissement avec la semicarbazone 168°. Comme la cétone pure, la portion de têtes fixe du brome avec dégagement d'acide bromhydrique, mais cette fixation est beaucoup plus rapide. Ces têtes sont donc très probablement constituées par de la cétone-alcool, souillée par un peu de cétone éthylénique.

Préparation de la phényl-1-heptanol-1-one-3. — Cette cétone-alcool a été préparée de la même manière que la précédente, à partir de 1/3 molécule de bromure de magnésium butyle et de 10 g d'amide (1/16 mol.).

Sous 2 mm. cette cétone-alcool distille vers 135°. Elle donne une semicarbazone fusible à 133°. Malheureusement la quantité de cétone-alcool était trop faible pour permettre d'en faire l'analyse.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 127. — Etude de quelques combinaisons nouvelles de l'hexaméthylènetétramine ; par MM. L. DEBUCQUET et L. VELLUZ.

(28.7.1933).

Les auteurs décrivent cinq combinaisons nouvelles de l'hexaméthylènetétramine avec : le chromate de magnésium $[CrO_4Mg]_2.3(CH_2)_6N_4.15H_2O$, le bichromate de magnésium $Cr_2O_7Mg, 2(CH_2)_6N_4.5H_2O$, le bichromate de calcium $Cr_2O_7Ca, 2(CH_2)_6N_4 7H_2O$; avec le ferricyanure de calcium et de magnésium : $[Fe(CN)_6]_2Mg_2Ca.4(CH_2)_6N_4.24H_2O$, et le ferrocyanure de calcium et de magnésium $[Fe(CN)_6MgCa]_2, 4(CH_2)_6N_4, 40H_2O$.

Le caractère basique faible de l'hexaméthylènetétramine lui confère la propriété de donner avec les sels minéraux et certains sels complexes des combinaisons cristallisées. Nous avons préparé quelques combinaisons nouvelles de cette base organique avec les chromate, bichromates, ferri et ferrocyanure calciques et magnésiens.

Les combinaisons des sels chromiques et de l'hexaméthylènetétramine ont été obtenues par simple mélange des solutions aqueuses de chromate ou bichromate potassiques, des sels calciques ou magnésiens et d'hexaméthylènetétramine à des concentrations déterminées.

Par contre, nous n'avons pu préparer les composés ferri et ferrocyanhydriques qu'à partir des combinaisons calciques particulières déjà décrites par Barbieri (1), répondant aux formules :

(1) Barbieri, *Gazz. Chim. ital.*, 1930, t. 60, p. 229-243.

$Fe(CN)^6CaK,\quad 2(CH^2)^6N^4,\quad 6H^2O$

et $Fe(CN)^6CaK^2,\quad (CH^2)^6N^4,\quad 6H^2O$

C'est uniquement par le mélange d'une solution d'hexaméthylène-tétramine, saturée de l'un ou de l'autre de ces composés, et d'une solution d'un sel magnésien, que nous avons obtenu deux combinaisons nouvelles *mixtes, à la fois calciques et magnésiennes*.

Les composés ainsi isolés sont cristallisés, plus ou moins solubles dans l'eau, insolubles dans les solvants organiques usuels. Les ferri et ferro-cyanures sont pratiquement insolubles dans une solution aqueuse d'hexaméthylènetétramine à 20 0/0. Les acides minéraux et organiques concentrés ou dilués, les décomposent en libérant le formol de la base organique.

Le chrome, le fer, le calcium et le magnésium ont été respectivement dosés sous forme de Fe^2O^3, de SO^4Ca provenant de l'oxalate et de $P^2O^7Mg^2$. L'azote a été dosé soit par la méthode de Kjeldahl (après hydrogénation), soit par la méthode de Dumas.

L'analyse des composés chromiques est directe. Les combinaisons ferri et ferrocyanhydriques sont calcinées et l'analyse est effectuée sur la solution chlorhydrique des cendres. Dans tous les cas les méthodes classiques ont été appliquées pour la séparation des différents métaux.

Partie expérimentale.

A. — Composés du chrome.

1° *Chromate de magnésium et d'hexaméthylènetétramine.*

On dissout à chaud dans 100 cm³ d'eau, 10 g. chromate de potassium et 12,50 g. sulfate de magnésium crist. On filtre, laisse refroidir et mélange à une solution de 70 g. d'hexaméthylènetétramine dans 150 cm³ d'eau. On abandonne pendant vingt-quatre heures puis on sépare les cristaux par filtration, à la trompe. Après essorage à fond, on lave à l'alcool puis à l'éther éthyliques. On laisse sécher à l'abri de la lumière. Rendement : 20 g.

Formule : $[CrO^4Mg]^2.\ 3(CH^2)^6N^4,\ 15H^2O$ PM. = 1096,66

Cristaux aciculaires jaune citron. Solubles dans l'eau.

Analyse. — Calculé : Cr, 0/0 9,49 ; Mg, 0/0 4,44 ; N, 0/0 15,41. — Trouvé Cr, 0/0 9,51 ; Mg, 0/0 4,44 ; N, 0/0 15,54.

2° *Bichromate de magnésium et d'hexaméthylènetétramine.*

On dissout d'une part, 15 g. bichromate de potassium et 12,50 g. de sulfate de magnésium crist. dans 200 cm³ d'eau ; d'autre part 42 g. d'hexaméthylènetétramine dans 300 cm³ d'eau. Les deux solutions sont tiédies et mélangées. On abandonne pendant 24 heures. On sépare les cristaux comme précédemment. On les lave à l'acétone. Rendement : 20 g.

Formule : Cr^2O^7Mg, $2(CH^2)^6N^4$, $5H^2O$ PM. = 610,34

Longs cristaux aciculaires, rouge orangé. Altérables à la longue sous l'influence de l'air et de la lumière, partiellement décomposés par l'eau bouillante.

Analyse. — Calculé : Cr, 0/0 17,04 ; Mg, 0/0 3,98 ; N, 0/0 18,35. — Trouvé Cr, 0/0 16,99 ; Mg, 0/0 3,92 ; N, 0/0 18,06.

3° *Bichromate de calcium et d'hexaméthylènetétramine.*

On dissout à chaud d'une part, 15 g. bichromate de potassium et 11 g. de chlorure de calcium cristallisé dans 200 cm³ d'eau, d'autre part 42 g. d'hexaméthylènetétramine dans 300 cm³ d'eau. On mélange les deux solutions. On abandonne pendant vingt-quatre heures. On recueille alors les cristaux et on termine comme précédemment. Rendement : 15 g.

Formule : Cr^2O^7Ca, $2(CH^2)^6N^4$, $7H^2O$ PM. = 652,10

Cristaux aciculaires, ronge brique. Mêmes propriétés.

Analyse. — Calculé : Cr, 0/0 15,95 ; Ca, 0/0 6,15 ; N, 0/0 17,17. — Trouvé Cr, 0/0 15,73 ; Ca, 0/0 6,13 ; N, 0/0 17,33.

B. — Composés ferri et ferrocyanhydriques.

1° *Ferricyanure de magnésium, calcium et hexaméthylènetétramine*

On prépare d'abord 5 litres d'une solution aqueuse d'hexaméthylènetétramine à 10 0/0 que l'on sature de $Fe(CN)^6CaK$, $2(CH^2)^6N^4$, $6H^2O$ au préalable très finement pulvérisé.

On laisse en contact pendant deux heures en agitant souvent. On filtre sur papier Berzélius et sans attendre on mélange à une solution de 2 g. de sulfate de magnésium cristallisé, dissous dans 50 cm³ d'eau. On abandonne pendant deux heures sans dépasser ce temps. On filtre à la trompe et on essore à fond. On lave d'abord le précipité très soigneusement avec de petites quantités d'une solution aqueuse d'hexaméthylènetétramine à 20 0/0, puis successivement avec de l'alcool et de l'éther éthyliques. On sèche à l'abri de l'air et de la lumière directe. Rendement : 7,40 g.

Formule : $[Fe(CN)^6]^2Mg^2Ca$, $4(CH^2)^6N^4$, $24H^2O$ PM. = 1504,40

Poudre microcristalline jaune. Assez soluble dans l'eau, mais pratiquement insoluble dans les solutions d'hexaméthylènetétramine à 10 ou 20 0/0.

Analyse. — Calculé : Fe, 0/0 7,42 ; Mg, 0/0 3,23 ; Ca, 0/0 2,66 ; N, 0/0 26,05. — Trouvé : Fe, 0/0 7,54 ; Mg, 0/0 3,26 ; Ca, 0/0 2,59 ; N, 0/0 25,70.

2° *Ferrocyanare triple de magnésium, calcium et hexaméthylènetétramine.*

Partant du composé $Fe(CN)^6CaK^2$, $(CH^2)^6N^4 6H^2O$, la préparation du ferrocyanure triple est calquée sur la précédente.

Les micro cristaux sont finalement lavés avec de petites quantités d'acétone, puis séchés à l'obscurité. Rendement : 5,30 g.

Formule : $[Fe(CN)^6MgCa]^3$, $4(CH^2)^6N^4$, $40H^2O$ PM. = 2108,72

Poudre microcristalline, sensiblement blanche. Très altérable à l'air et à la lumière, en se colorant en jaune. Assez soluble dans l'eau, mais pratiquement insolubles dans les solutions d'hexaméthylènetétramine à 10 ou 20 0/0.

Analyse. — Calculé : Fe, 0/0 7,94 ; Mg, 0/0 3,51 ; Ca, 0/0 5,70 ; N 0/0 22,57 — Trouvé : Fe, 0/0 8,08 ; Mg, 0/0 3,44 ; Ca, 0/0 5,41 ; N, 0/0 22,61.

N° 126. — Microdosage du magnésium à l'état de ferrocyanure triple de magnésium, calcium et hexaméthylènetétramine ; par MM. L. DEBUCQUET et L. VELLUZ.

(28.7.1933.)

Dans une note précédente les auteurs ont décrit un ferrocyanure triple de Mg, Ca et hexaméthylènetétramine $[Fe(CN)^6MgCa]^3.4(CH^2)^6N^4.40H^2O$, pratiquement insoluble dans une solution d'hexaméthylènetétramine à 20 0/0 et se formant quantitativement à partir du ferrocyanure de Ca, K et hexa : $Fe(CN)^6CaK^2.(CH^2)^6N^4.6H^2O$, en présence d'une quantité minime de Mg (0,1 mg.). Les auteurs ont donc établi sur ce principe une méthode nouvelle et simple de microdosage du magnésium en solutions pures.

Nous avons précédemment décrit (1) une combinaison magnésienne nouvelle, le *ferrocyanure triple de Mg, Ca et hexaméthylènetétramine* :

$$[Fe(CN)^6MgCa]^3.4(CH^2)^6N^4.40H^2O \quad (P.M. = 2108)$$

dont une propriété intéressante est d'être pratiquement insoluble dans des solutions concentrées d'hexaméthylènetétramine. La précipitation de ce ferrocyanure triple est en outre quantitative lorsque la quantité de magnésium mise en œuvre est voisine du dixième de milligramme. L'observation de ces faits nous a permis d'établir une méthode de microdosage du magnésium, en solutions pures, dont le principe est le suivant :

1° Le ferrocyanure de calcium, potassium et hexaméthylènetétramine :

$$Fe(CN^6)CaK^2.(CH^2)^6N^4.6H^2O \quad (P.M. = 578) \quad (2),$$

dissous à saturation dans une solution à 10 0/0 d'hexaméthylène tétramine, ne précipite pas en présence de sels calciques mais précipite en totalité le magnésium sous forme de ferrocyanure triple ;

2° Ce ferrocyanure triple se prête à un dosage colorimétrique simple sous forme de ferrocyanure ferrique.

(1) L. DEBUCQUET et L. VELLUZ, v. ce *Bull.*, 1933, t. 53, p. 1288.
(2) Décrit par BARBIERI, *Gazz. Chim. ital.*, 1930, t. 60, p. 229-243.

Le mode opératoire que nous proposons est le suivant :

A. *Préparation du complexe calcique.* — Ce composé précipite par simple mélange des solutions suivantes :

$Fe(CN)^6K^4 3H^2O$....	8,4 g.	$Cl^2Ca 5H^2O$.........	4,40 g.
H^2O..............	100 cm³	$(CH^2)^6N^4$...........	11,2 —
		H^2O..............	200 cm³

Après 1 heure on essore à fond, à la trompe, on lave à l'alcool à 95° et à l'éther puis on laisse sécher à l'air libre (obscurité).

Rendement : 7 g.

B. *Précipitation et dosage du ferrocyanure magnésien triple.* — La solution magnésienne pure (0,1 mg. de Mg environ) est évaporée à siccité dans une petite capsule de platine, à fond rond ; le résidu est directement repris par 2,5 cm³ d'une solution *extemporanée* du complexe calcique précédent dans l'hexaméthylènetétramine à 10 0/0 (3). La précipitation du ferrocyanure magnésien est complète en 1 heure. On filtre alors quantitativement sur petit tube à filtration (plaque filtrante en verre fritté 15 a G 4 de Schott) et après 6 lavages successifs avec 1 cm³ d'hexaméthylènetétramine à 20 0/0, puis 3 lavages avec 5 cm³ d'acétone, le creuset séché par un simple courant d'air est disposé sur un tube à essorer contenant un tube cylindrique de 15 cm³ environ, gradué en dixièmes de centimètre cube jusqu'à 12 cm³. L'aspiration à la trompe étant rétablie, le composé magnésien retenu sur le verre poreux est redissous par addition d'eau distillée jusqu'à obtention de 10 cm³ de filtrat dans le tube gradué. On ajoute enfin, directement dans ce tube gradué, 1 cm³ de gomme arabique à 10 0/0, 1 cm³ de chlorure ferrique (0,30 g. Fe 0/00) et l'on agite. La colorimétrie du bleu de Prusse ainsi formé s'effectue par comparaison avec 10 cm³ d'une solution *extemporanée* de composé calcique à p g. 0/00 ($p = 0,20$ g. à 0,25 g.) additionnée comme ci-dessus de gomme arabique et de chlorure ferrique. Soit $h(mm)$ la hauteur lue lorsque l'étalon est observé sous 20 mm.

$$\text{Mg (en 1/10 de mg dans la prise)} = 84 \times \frac{p}{h}.$$

Cette méthode permet de doser des quantités de magnésium, voisines du dixième de milligramme, avec une erreur toujours inférieure à 5 0/0, le plus souvent inférieure à 3 0/0.

Voici quelques résultats obtenus :

mg. de Mg dans la prise d'essai		Erreur 0/0	mg. de Mg dans la prise d'essai		Erreur 0/0
théorique	trouvé		théorique	trouvé	
0,098	0,096	— 2,0	0,088	0,090	+ 2,3
	0,099	+ 1,0		0,089	+ 1,2
	0,101	+ 3,0	0,094	0,097	+ 3,2
	0,095	— 3,0	0,127	0,126	— 0,8
0,109	0,112	2,8		0,127	0,0
	0,110	+ 0,9			
0,069	0,068	— 1,4			
	0,071	+ 2,9			

(3) A cet effet on triture au mortier, 0,50 de complexe calcique avec 20 cm³ de solution à 10 0/0 d'hexaméthylènetétramine. Après 10 min. de contact (obscurité) on filtre sur papier serré.

N° 129. — Le soufre et le phosphore dans les diverses parties du grain de blé; par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(29.7.1933.)

En utilisant des méthodes de dosage qui permettent d'atteindre toute la précision désirable (1), nous avons apporté la preuve que les plantes exigent pour la construction de leurs tissus des proportions de soufre plus grandes qu'on le supposait jusque-là et qui, au moment de la floraison, sont très voisines de celles du phosphore (2). Cette notion s'est révélée dans la suite fondamentale pour l'agriculture et l'on ne saurait oublier maintenant que, pour obtenir de bonnes récoltes, les plantes doivent rencontrer dans le sol, à l'état naturel ou ajoutée comme engrais, une proportion de soufre à l'état de sulfates aussi importante que celle du phosphore à l'état de phosphates (3).

Nous avons entrepris d'appliquer les mêmes méthodes de dosage à des cas moins généraux et, notamment, à l'étude du grain de blé et de ses produits de mouture. Il a été fait, depuis plus d'un siècle, un nombre assez élevé de déterminations de soufre et de phosphore dans le grain et dans la farine du blé; mais, presque toujours, c'est en opérant sur les cendres que l'on a effectué ces déterminations; les pertes en métalloïdes, surtout en soufre, ont alors été considérables; des expérimentateurs habiles comme Liebig, Bibra, Petzholdt, Bichon, Will et Fresenius, Boussingault, Wolff ont trouvé moins d'un décigramme et même seulement deux ou trois milligrammes de soufre par kilogramme de grain, alors qu'il y en a, d'après nos expériences, un gramme et demi et davantage (4). Il pouvait donc être intéressant de revenir sur ces déterminations et de doser avec la précision des méthodes rappelées plus haut le soufre et le phosphore dans le grain du blé et dans les diverses parties que l'on peut en séparer par des moyens mécaniques.

Nous sommes partis d'un mélange composé de :

Blé de pays	82 0/0
Blé du Danube	6 —
Blé Hard Winter	6 —
Blé du Maroc	6 —

(1) Gab. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 95.

(2) Gab. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. 47, p. 99.

(3) Les uns et les autres étant supposés à l'état assimilable. Gab. BERTRAND, *Chim. et Ind.*, numéro spécial, mars 1930, p. 519. — G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Ann. agron.*, 1933, t. 3, p. 165.

(4) Gab. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), t. 47, p, 99; dans ce mémoire les chiffres contenus à la dernière colonne du tableau correspondent aux proportions de soufre pour 100 de phosphore.

mélange nettoyé et conditionné, tel qu'il arrive dans le moulin, au premier broyeur.

Les dosages du soufre et du phosphore, auxquels nous avons ajouté ceux de la matière sèche à + 100-105° et des cendres, ont porté sur les grains entiers, les sons, les remoulages, la farine et les germes (5).

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Substances analysées	Matière sèche	0/0 de matières sèches			S/P
		Cendres	Soufre	Phosphore	
Grains	87,1	1,92	0,161	0,476	0,338
Son (gros sons)	88,37	7,19	0,123	1,368	0,090
Recoupettes (sons fins)	88,78	6,93	0,131	1,485	0,099
Gros remoulages, ou remoulages bis, ou batards	88,67	5,71	0,167	1,239	0,135
Remoulages blancs ou remoulages fins	88,50	5,03	0,206	1,200	0,172
Farine à 68,2 0/0 d'extraction	87,27	0,72	0,190	0,183	1,039
Germes ou embryons	87,42	5,55	0,231	1,298	0,178

Il ressort des résultats de ce tableau que le soufre et le phosphore sont localisés d'une manière très différente et en quelque sorte inverse dans les parties des grains examinées.

Les *téguments*, dont les sons, gros et petits, sont principalement formés, représentent les parties les plus pauvres en soufre et les plus riches en phosphore.

La *farine*, qui provient des régions les plus centrales de l'amande, est au contraire riche en soufre et la plus pauvre en phosphore.

Les *remoulages*, constitués par les portions périphériques de l'amande et dans lesquels se trouvent encore des débris de téguments, ont une teneur intermédiaire, en soufre et en phosphore, entre les sons et la farine.

Quant aux *germes* qui, au point de vue pondéral, comptent peu dans la composition des grains, ils ont une forte teneur en soufre et en phosphore

Ces résultats s'expliquent aisément si l'on tient compte, d'une part, de la présence des matières protéiques, non seulement dans l'embryon, mais encore, sous la forme de gluten, dans l'amande ; d'autre part, de l'existence de composés phosphorés organiques, du type de la phytine, dans la région interne des téguments et dans les germes.

Pour compléter ces résultats nous avons analysé le mélange de protéides que l'on extrait de la farine sous forme de gluten (6). Non seulement nous y avons dosé du soufre, dans la proportion, très voisine de 1 0/0, qui avait déjà été signalée par divers auteurs (7), mais nous y avons trouvé une proportion très notable de phosphore, environ 1 tiers 0/0.

(5) Le mélange de blé nous a été fourni par MM. Arpin, ainsi que les produits de mouture et l'échantillon de gluten dont il sera question plus loin.

(6) Le rendement de la farine en gluten avait été de 8,97 0/0.

(7) S. B. Schryver, *The general characters of the proteins*, Londres, 1909, p. 37 — Th. Osborne, *The vegetable proteins*, Londres 1909, p. 49.

On sait que le gluten est formé de deux substances ou plutôt de deux groupes de substances : celui des gliadines et celui des gluténines. Les premières sont plus ou moins solubles dans l'alcool dilué de 60 à 80 0/0, surtout en présence d'un peu de soude, tandis que les autres sont insolubles dans le même réactif. Nous avons agité de temps en temps 30 grammes de gluten sec réduit en poudre fine, avec 150 cm^3 d'alcool à 70°. Après 2 jours, le liquide a été filtré, remplacé par un égal volume d'alcool à 70°, laissé 2 jours en contact, et ainsi de suite. Les liquides provenant des trois premiers traitements ont été réunis et concentrés dans le vide. Il est resté 3,5 g. d'extrait sec. Cet extrait s'est montré à l'analyse plus pauvre en soufre, mais plus riche en phosphore que la partie indissoute, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant :

Substances analysées	Matière sèche	0/0 de matières sèches			S/P
		Cendres	Soufre	Phosphore	
Gluten entier	97,17	0,94	0,926	0,328	2,824
— partie soluble	—	—	0,349	0,505	0,691
— partie insoluble	—	—	1,002	0,304	3,296

On est ainsi conduit à supposer que le phosphore contenu dans le gluten s'y trouve, au moins partiellement, à l'état de combinaison organique, peut-être sous une forme analogue à la lécithine.

N° 130. — Action des solutions de bases alcalines sur l'iodure mercurique ; par Mlle M. L. DELWAULLE.

(25.9.1933.)

L'action des bases alcalines sur l'iodure mercurique à froid a été à peine ébauchée. Nous en avons repris l'étude complète. Elle nous a permis de montrer qu'on aboutit tantôt à de l'oxyde mercurique, tantôt à un certain nombre d'oxyiodures non décrits. Dans certains cas, leur existence a été précédée par la formation d'un oxyiodure lie de vin transitoire.

Contrairement à ce qu'il était permis d'attendre, les bases alcalines : potasse, soude et lithine se sont souvent comportées très différemment.

L'action des bases en solution sur l'iodure mercurique a été étudiée d'abord par Berthemot (1) : l'addition de l'iodure, à la solution chaude de la base libre, donnait un résidu solide d'oxyde. La liqueur, qui paraît l'avoir intéressé particulièrement, lui permettait d'identifier, dans le cas de la potasse, l'iodomercurate I^2Hg, 1K, qui cristallisait de la solution.

Beaucoup plus tard, en 1924, M. Auger (2), dans une communication orale à la Société chimique, signalait que : en faisant réagir l'iodure mercurique sur la potasse et la baryte il obtenait des corps

(1) Berthemot, *J. Phys. Chim.*, 1828 (2), t. 14, p. 185.
(2) Auger, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 842.

blancs bien définis, contenant à la fois de l'oxyde mercurique, de l'iodure mercurique et de l'alcali dans les proportions I^2Hg, $2HgO$, M^2O. Aucune communication écrite n'a précisé, d'une façon plus détaillée, les conditions dans lesquelles il s'était placé.

Presque en même temps, H. Pélabon (3) entamait systématiquement cette étude en ce qui concerne la potasse. Il a pu mettre nettement en évidence l'influence de la concentration des solutions de potasse utilisées : les solutions diluées, celles de concentrations moyennes, enfin les très concentrées, se comportaient dans cette action d'une façon toute différente. Un moyen d'agitation insuffisant l'empêcha d'obtenir purs les oxyiodures dont il avait soupçonné l'existence.

Sur ses conseils, j'ai repris cette étude, et l'ai étendue aux solutions de soude et de litbine caustiques. Ces trois bases m'ont conduite à des résultats très différents.

Mode opératoire. — Pour chaque concentration des solutions de la base étudiée, des quantités variables d'iodure mercurique sont additionnées d'un même volume de cette solution, dans des tubes de verre, qui sont aussitôt scellés et soumis pendant 8 jours à une agitation énergique, à la température ordinaire. Dans ces conditions l'équilibre définitif est toujours établi.

Les tubes sont ensuite ouverts et on prélève un volume connu de la liqueur surnageante. Cette liqueur contient de la base inemployée, de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium.

Pour l'analyser, on commence par neutraliser la base libre, en présence de phtaléine, par un acide sulfurique titré. Cette neutralisation entraîne, dans un certain nombre de cas, la précipitation d'une partie de l'iodure de mercure dissous, dont on se débarrasse par filtration. Le sulfate d'argent, en solution légèrement acétique, transforme en iodure d'argent les iodures restants : l'acide acétique détruit les traces d'iodomercurate d'argent qui pourraient subsister et aide au rassemblement du précipité. Après filtration, l'excès de sel d'argent est éliminé à l'état de chlorure, par addition d'acide chlorhydrique. On dose enfin le mercure resté en solution en le transformant en sulfure par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur ainsi analysée, nous avons déduit de la façon suivante la composition du solide : Le nombre de molécules d'oxyde mercurique qu'il contient est la moitié du nombre de molécules de l'iodure de potassium existant dans la liqueur. Celui d'iodure mercurique est la différence entre le nombre de molécules de l'iodure initial et la somme de ceux de l'oxyde mercurique du précipité et de l'iodure mercurique de la liqueur. Le nombre de molécules de potasse constitutive est aussi obtenu par différence : une partie de la potasse est en effet restée en liqueur à l'état libre, celle qui a réagi a donné un nombre égal de molécules d'iodure de potassium ; le reste est fixé sur le précipité.

Dans le cas des solutions alcalines concentrées la dilatation produite lors de la réaction devient importante et doit être déterminée. Pour ce faire, nous avons mesuré les densités de la solution,

(3) PÉLABON, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1718.

avant et après réaction. L'inconnue était le nouveau volume de la liqueur. Après avoir déduit, comme précédemment, la composition du solide de celle de la liqueur, nous avons appliqué le principe de conservation de la masse à la réaction, ce qui déterminait la valeur de l'inconnue.

Le précipité ne pouvait être isolé, ni sur une plaque de verre, ni sur papier, à cause de la causticité de la liqueur baignante. Il était également impossible de le laver ou de le sécher sans le détruire; c'est ce qui nous a fait préférer l'analyse de la liqueur à celle, plus directe, du précipité.

A. — Action des solutions de potasse.

1° *Solutions étendues $c \leqslant 1,5$ mol. par litre.*

Pour les solutions de concentration inférieure à 1 mol. par litre, l'iodure mercurique semble d'abord inaltéré. La réaction se produit à la longue (quelques jours), elle aboutit à la formation d'oxyde mercurique jaune.

Quand la concentration devient supérieure à 1 mol. par litre, on observe dès l'addition à l'iodure mercurique de la solution de potasse, la formation d'un oxyiodure de coloration lie de vin qui se détruit dès qu'il est complètement formé. Nous avons cependant déterminé sa composition qui correspond à I^2Hg, HgO. La teinte du précipité change rapidement (quelques minutes) et on aboutit finalement, soit à l'oxyde jaune pur, soit à cet oxyde mélangé d'iodure mercurique en excès.

L'état définitif une fois atteint la réaction s'écrit :

$$I^2Hg + 2\,HOK = HgO + I^2Hg,\ 2\,IK\ (\text{dissous}) + H^2O$$

Si l'on fait croître la quantité d'iodure mercurique mise en jeu, pour une même concentration de potasse, l'oxyde formé croît dans les mêmes proportions, jusqu'à ce que la réaction s'arrête et que l'iodure mercurique s'accumule dans la partie solide. Le système monovariant (à température donnée) dans le premier cas, devient invariant lors de l'apparition d'une phase solide nouvelle : la concentration de la liqueur en potasse et en iodomercurate reste constante.

Pour 20 cm³ de solution de potasse employés les quantités maxima d'oxyde formées sont :

Pour une solution de $c = 1$ mol. : HgO $= 0,00120$ mol.
— — $c = 1,5$ mol. : HgO $= 0,00331$ mol.

2° *Solution moyennement concentrée $2 \leqslant c \leqslant 6$ mol./l.*

L'oxyiodure lie de vin, décrit précédemment, se forme toujours transitoirement dès les premières minutes d'agitation. Sa durée d'existence est extrêmement courte.

Pour un même volume (20 cm³) de chaque solution de potasse,

nous avons fait croître régulièrement l'iodure de mercure introduit; on observe alors la réaction une fois terminée :

a) Une série de tubes pour lesquels le résidu solide est homogène, rouge assez foncé, dense et pulvérulent : il est constitué par de l'oxyde de mercure sensiblement pur. Cas de la potasse à 4 mol. par litre (0,0800 mol. mises en jeu) :

I^2Hg initial : 0,00125 mol.

Liqueur	HOK : 0,0776 mol.	Solide	HgO : 0,00080 mol.
	I^2Hg : 0,00043 mol.		I^2Hg : 0,00002 mol.
	IK : 0,00161 mol.		HOK : 0,00075 mol.

I^2Hg initial : 0,00250 mol.

Liqueur	HOK : 0,0761 mol.	Solide	HgO : 0,00132 mol.
	I^2Hg : 0,00111 mol.		I^2Hg : 0,00007 mol.
	IK : 0,00264 mol.		HOK : 0,00126 mol.

La potasse et l'iodure mercurique constitutifs du précipité sont, comme nous l'avons expliqué précédemment, déterminés par différence. Les chiffres trouvés étant relativement faibles, eu égard à l'iodure mercurique et à la potasse mise en jeu, il y a lieu de douter de l'existence effective de ces corps dans le précipité.

b) Une série de tubes qui contiennent en même temps le corps rouge foncé décrit précédemment (1re série) et un corps blanc plus volumineux et plus léger, quelquefois d'aspect amorphe, d'autrefois d'aspect chatoyant. La liqueur surnageante contient de l'iodomercurate I^2Hg, 2IK.

Lorsqu'on essaie de reproduire, dans des conditions aussi identiques que possible, les tubes de cette série, l'aspect et l'analyse prouvent que l'on peut arriver à des états extrêmement différents quant aux proportions respectives du corps rouge et du corps blanc. Nous n'exposerons pas ici en détail les causes de ces différences : elles s'expliquent par le fait que les corps rouge et blanc sont deux termes possibles de l'évolution, sous l'action combinée de la potasse et de l'iodure de mercure, de l'oxyiodure transitoire I^2Hg, HgO. Le corps rouge une fois formé est parfaitement stable. Le corps blanc ne l'est que dans certaines conditions de concentration pour l'iodomercurate de la liqueur en présence. L'évolution est dirigée par le contact forcément irrégulier entre l'iodure mercurique solide et la solution de potasse.

Les chiffres suivants sont encore relatifs à de la potasse à 4 mol. par litre :

I^2Hg mis en jeu : 0,00750 mol.

Corps rouge prédominant :

Liqueur	HOK : 0,0693 mol.	Solide	HgO : 0,00356 mol.
	I^2Hg : 0,00350 mol.		I^2Hg : 0,00044 mol.
	IK : 0,00713 mol.		HOK : 0,0036 mol.

Corps blanc prédominant :

Liqueur	HOK : 0,0727 mol.	Solide	HgO : 0,00157 mol.
	I^2Hg : 0,00164 mol.		I^2Hg : 0.00429 mol.
	IK : 0,00315 mol.		HOK : 0,0042 mol.

c) Une série de tubes pour lesquels le corps blanc existe seul. C'est l'oxyiodure 3 I^2Hg, HgO, 3HOK.

La réaction s'écrit alors :

$$5\ I^2Hg + 5\ HOK = 3\ I^2Hg,\ HgO,\ 3\ HOK + I^2Hg,\ 2\ IK\ (\text{dissous}).$$

La masse de l'oxyiodure formée croît linéairement en fonction de l'iodure introduit.

Cas de la potasse à 4 mol. par litre :

I^2Hg mis en jeu : 0,01000 mol.

Liqueur		Solide	
HOK	0,0700 mol.	HgO	0,00202 mol.
I^2Hg	0,00199 mol.	I^2Hg	0,00599 mol.
IK	0,00405 mol.	HOK	0,00595 mol.

I^2Hg : 0,01500 mol.

Liqueur		Solide	
HOK	0,0655 mol.	HgO	0,00302 mol.
I^2Hg	0,00304 mol.	I^2Hg	0,00894 mol.
IK	0,00604 mol.	HOK	0,00840 mol.

I^2Hg : 0,02000 mol.

Liqueur		Solide	
HOK	0,0615 mol.	HgO	0,00400 mol.
I^2Hg	0,00419 mol.	I^2Hg	0,01181 mol.
IK	0,00801 mol.	HOK	0,01040 mol.

Il arrive que, parmi les tubes de cette série, on retrouve, après réaction, des tubes qui, au lieu d'être entièrement blancs, comportent un résidu solide mélange de blanc et de rouge, il s'agit assurément de tubes aberrants de la série 3, correspondant à ceux de la série 2. La probabilité de trouver de tels tubes diminue à mesure que l'iodure mercurique mis en jeu augmente.

Cas d'un tel tube aberrant (à comparer avec le 2e tube normal de la série) :

I^2H : 0,01500 mol.

Liqueur		Solide	
HOK	0,0600 mol.	HgO	0,00582 mol.
I^2Hg	0,00637 mol.	I^2Hg	0,00281 mol.
IK	0,01164 mol.	HOK	0,0083 mol.

d) Une série de tubes pour lesquels, à côté de l'oxyiodure blanc, s'accumule l'iodure de mercure rouge inaltéré, la liqueur gardant alors une composition constante. Nous n'avons pas analysé de tels tubes dans le cas de la potasse de concentration 4 molécules par litre. Il faudrait, en effet, introduire des masses d'iodure mercurique telles, qu'il se produirait lors de la réaction une véritable prise en masse dans le tube et que toute agitation deviendrait illusoire.

L'analyse n'a été possible que pour des solutions de potasse de concentration voisine de 2 mol. par litre.

Cas d'une solution à $c = 2$ mol. par litre (toujours pour 20 cm^3 de liqueur) :

I^2Hg en réaction ; 0,01000 mol. (solide entièrement blanc).

Liqueur		Solide	
HOK	0,0305 mol.	HgO	0,00196 mol.
I^2Hg	0,00215 mol.	I^2Hg	0,00589 mol.
IK	0,00392 mol.	HOK	0.0058 mol.

I^2Hg : 0,01500 mol. (solide blanc et rouge).

Liqueur		Solide	
HOK	0,0281 mol.	HgO	0,00295 mol.
I^2Hg	0,00315 mol.	I^2Hg	0,00890 mol.
IK	0,00590 mol.	HOK	0.0060 mol.

I^2Hg : 0,02000 mol. (solide blanc et rouge).

Liqueur	HOK : 0,0277 mol.	Solide	HgO : 0,00294 mol.
	I^2Hg : 0,00307 mol.		I^2Hg : 0,0140 mol.
	IK : 0,00588 mol.		HOK : 0,064 mol.

Nous avons fait la même étude pour les solutions de potasse de concentration : 3 ; 5 et 6 molécules par litre. L'allure du phénomène reste la même, mais l'importance du domaine d'existence des 4 séries décrites varie. Quand la concentration augmente à partir de 4 mol., la zone d'existence des tubes de la 1[re] série croît également :

HOK : $c = 5$ mol. par litre.
I^2Hg : 0,1000 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00442 mol.	Solide	HgO : 0,00488 mol.
	IK : 0,00997 mol.		I^2Hg : 0,0007 mol.

HOK : $c = 6$ mol. par litre.
I^2Hg : 0,01500 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00675	Solide	HgO : 0,00690
	IK : 0,01380		I^2Hg : 0,00135

La formation presque certaine de l'oxyiodure blanc a lieu :

HOK { $c = 2$ mol. par litre ; $c = 3$ mol. — ; $c = 4$ mol. — } I^2Hg : 0,01000 mol. pour 20 cm³ de solution.

HOK : $c = 5$ mol. par litre I^2Hg : 0,02000 mol. pour 20 cm³ de solution.

HOK : $c = 6$ mol. par litre I^2Hg : 0,02750 mol. pour 20 cm³ de solution.

Nous avons traduit les résultats trouvés par des courbes. Nous ne donnerons ici que celle qui correspond à la potasse de concentration $c = 4$ mol. par litre.

En abscisses nous avons porté les nombres de molécules d'iodure mercurique mises en jeu. En ordonnées suivant AB le nombre de mol. d'iodure mercurique du solide

BC le nombre de mol. HgO du solide.

CD nombre de mol. d'iodure mercurique de la liqueur.

AD = AB + BC + CD = nombre de mol. d'iodure mercurique introduites.

OD est donc la bissectrice de ox, oy.

Le rapport $\frac{AB}{BC} = \frac{\text{nombre de mol. de } I^2Hg \text{ du solide}}{\text{nombre de mol. de HgO du solide}}$ nous donne la composition du solide.

En tenant compte de la réaction :

$$I^2Hg + 2\ HOK = 2\ IK + HgO + H^2O.$$

On voit que le rapport $\frac{DC}{2CB} = \frac{\text{nombre de mol. } I^2Hg \text{ de la liqueur}}{\text{nombre de mol. IK de la liqueur}}$ nous donne la composition de la liqueur.

La courbe ci-contre a donc l'avantage de traduire, en même temps, la nature du solide et celle de la liqueur.

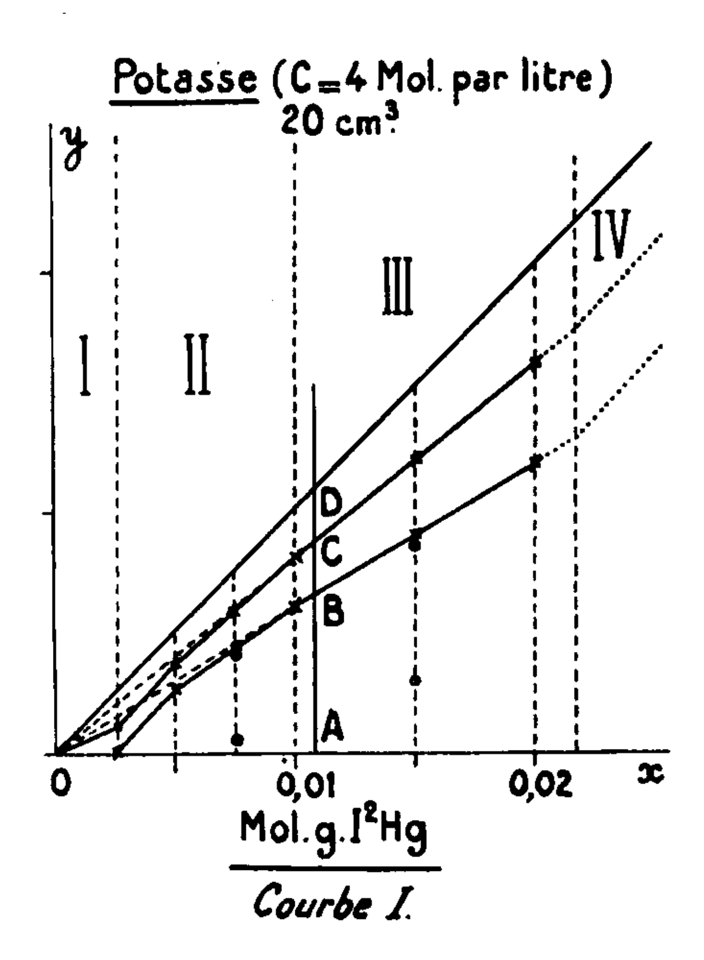
Le point B décrit d'abord sensiblement l'axe des x tandis que le point C se rapproche de la bissectrice OA, OD.

Puis vient la zone irrégulière correspondant à la 2[e] série.

Dès que le corps blanc existe seul, l'équation de sa formation étant :

$$5\ I^2Hg + 2\ HOK = 3\ I^2Hg\downarrow,\ HgO + I^2Hg,\ 2\ IK,$$

le point B décrit la droite $y = \frac{3}{5}x$. Le point C décrit la droite $y = \frac{4}{5}x$. (Voir la courbe I).



Courbe I.

3° *Solution de potasse très concentrée* : *c* $\geqslant$ *7 mol. par litre.*

Si on continue à faire croître la concentration de la potasse utilisée, à partir de 7 mol. par litre, l'oxyiodure lie de vin n'apparaît plus. Le solide formé est toujours d'aspect homogène, il est très volumineux et blanc pur.

L'iodomercurate I^2Hg, 2 IK cesse d'exister dans la liqueur. D'ailleurs, si on essaye de le dissoudre dans ces solutions, il apparaît le même précipité blanc que dans nos tubes à réaction.

Pour ces concentrations, les phénomènes de dilatation deviennent très marqués. Bien que nous en ayons tenu compte, la précision des résultats s'en trouve diminuée.

Pour une concentration donnée de potasse, on observe d'abord une série de tubes, d'autant plus longue que la concentration de

la potasse est plus forte, pour lesquels il n'existe pas d'iodure mercurique dans la liqueur.

Ces tubes à quantité égale d'iodure mercurique mise en jeu contiennent, quelle que soit la concentration de la potasse, la même quantité d'iodure de potassium

Nous avons dans le tableau suivant exprimé le nombre de g d'iodure d'argent-, obtenu à partir de 10 cm³, prélevés dans des tubes contenant initialement 20 cm³ de solution de potasse et des masses croissantes d'iodure mercurique :

Concentration de la sol. de HOK	I^2Hg introduit en molécules g.							
	0,00250	0,00500	0,00750	0,01000	0,01250	0,01500	0,01750	0,02000
$c = 8$ mol. par litre	0,438							
$c = 9$ —	0,426	0,861						
$c = 10$ —	0,427	0,854	1,279					
$c = 11$ —	0,427		1,272	1,688				
$c = 12$ —	0,429	0,854	1,279	1,682	2,095	2,501		
$c = 14$ —	0,418	0,862	1,269	1,661				2,14

Pour ces premiers tubes la composition du solide est sensiblement constante. Elle est très voisine de I^2Hg, 3 HgO.

Cas de la potasse : $c = 11$ mol. par litre :

I^2Hg initial : 0,00750 mol.

Liqueur { HOK : 0,203 mol. ; IK : 0,0111 mol. ; I^2Hg : 0,000 mol. — Solide { HgO : 0,00655 mol. ; I^2Hg : 0,00195 mol. ; HOK : 0,0070 mol. — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. HgI}^2} = 2,84$

I^2Hg initial : 0,0100 mol.

Liqueur { HOK : 0,199 mol. ; IK : 0,0148 mol. ; I^2Hg : 0,000 mol. — Solide { HgO : 0,00740 mol. ; I^2Hg : 0,00260 mol. ; HOK : 0,0082 mol. — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. I}^2\text{Hg}} = 2,85$

Cas de la potasse de concentration : $c = 8$ mol. par litre :

I^2Hg initial : 0,00250 mol.

Liqueur { HOK : 0,152 mol. ; IK : 0,00373 mol. ; I^2Hg : 0,000 mol. — Solide { HgO : 0,001865 mol. ; I^2Hg : 0,000635 mol. ; HOK : 0,0043 mol. — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. I}^2\text{Hg}} = 2,93$

L'oxyiodure I^2Hg, 3 HgO contient sûrement de la potasse de constitution ; mais il devient illusoire de la déduire de la composition de la liqueur.

A partir du moment où l'iodure mercurique apparaît dans la liqueur le rapport $\frac{\text{nombre de mol. HgO}}{\text{nombre de mol. I}^2\text{Hg}}$ dans le résidu solide varie constamment sans que l'apparence des tubes puisse y faire distinguer deux phases solides. La liqueur baignante varie elle aussi d'une façon continue : le rapport $\frac{\text{nombre de mol. I}^2\text{Hg}}{\text{nombre de mol. IK}}$ croissant régulièrement.

On finit par atteindre pour la phase solide une composition voisine de I^2Hg, 2 HgO qui subsiste pendant un certain intervalle.

Cet oxyiodure contient aussi de la potasse constitutive, mais il est impossible d'en déterminer la proportion.

Cas de la potasse de concentration : $c = 10$ mol. par litre :

I^2Hg en réaction : 0,01750 mol.

Liqueur	HOK : 0,158 mol. I^2Hg : 0,00176 mol. IK : 0,0218 mol.	Solide	HgO : 0,0109 mol. I^2Hg : 0,00484 mol. HOK : 0,020 mol.	$\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 2,25$

I^2Hg : 0,02000 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00272 mol. IK : 0,0230 mol.	Solide	HgO : 0,01150 mol. I^2Hg : 0,00578 mol.	$\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 1,99$

I^2Hg : 0,02250 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00380 mol. IK : 0,0252 mol.	Solide	HgO : 0,0126 mol. I^2Hg : 0,00610 mol.	$\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 2,06$

CONCLUSION.

1° Les solutions étendues de potasse agissent sur l'iodure mercurique en donnant de l'oxyde mercurique jaune précipité et une solution alcaline de I^2Hg, 2IK, en donnant transitoirement l'oxyiodure lie de vin I^2Hg, HgO;

2° Les solutions moyennement concentrées donnent, après la formation passagère de l'oxyiodure I^2Hg, HgO :

soit un solide rouge qui est de l'oxyde mercurique presque pur, soit, si la concentration de la liqueur résultant en iodomercurate est suffisante, un composé blanc cristallin $3I^2Hg$, HgO, 3HOK, soit un mélange de ces deux composés;

3° Les solutions très concentrées de potasse conduisent suivant les masses d'iodure mercurique mises en jeu à deux oxyiodures blancs : I^2Hg, 3HgO et I^2Hg, 2HgO, purs ou à l'état de mélange; ils contiennent certainement de la potasse constitutive.

B. — ACTION DES SOLUTIONS DE SOUDE.

Pour la soude comme pour la potasse, il faut distinguer 3 catégories de concentrations :

1° *Solutions étendues* : *$c < 3$ mol. par litre.*

Elles agissent sur l'iodure mercurique de la même façon que les solutions de potasse de concentrations inférieures à 2 mol. par litre.

Ici encore il faut signaler la formation de l'oxyiodure instable lie de vin I^2Hg, HgO signalé dans le cas de l'action de la potasse. La réaction finale s'écrit :

$$2\ I^2Hg + 2\ HONa = HgO \text{ jaune} + I^2Hg,\ 2\ INa \text{ (dissous)} + H^2O$$

Lorsque l'iodure mercurique est en excès il reste inaltéré et coexiste avec l'oxyde formé. La liqueur prend alors une concentration constante en alcali et iodomercurate ce qui est conforme avec la règle des phases.

Cas de HONa : $c = 2$ mol. par litre :

I^2Hg initial	0,0175 mol.	0,0225 mol.	0,0275 mol.
I^2Hg dans la liqueur	0,00202 —	0,00204 —	0,00202 —
IK dans la liqueur	0,00411 —	0,00396 —	0,00404 —

2° *Solutions moyennement concentrées* : $3 < c < 6$ *mol. par litre.*

L'oxyiodure instable est ici encore le terme initial de l'action.

En faisant croître régulièrement la masse d'iodure mercurique introduite, la réaction s'effectue d'abord de la même façon qu'avec la soude étendue[1]: le solide constitué pour les premiers tubes par de l'oxyde mercurique jaune pur, comporte ensuite les 2 phases, oxyde jaune et l'iodure rouge, particulièrement nettes : lors de l'essorage du contenu des tubes elles se séparent en effet par ordre de densité. La liqueur garde alors une concentration constante.

Lorsque la teneur en iodure mercurique du résidu solide atteint une certaine valeur, variable avec la concentration de la soude employée, la phase oxyde jaune disparaît : le solide paraît alors uniformément rouge. Il est extrêmement sensible à la lumière qui le fait noircir. Le 0/0 en oxyde constitutif a nettement diminué et ceci *sans transition*. La concentration de la liqueur prend une nouvelle valeur qui reste constante pour des quantités plus fortes d'iodure mercurique mises en jeu ce qui conduit à conclure à l'existence de deux phases solides. Il existe donc, mélangé à l'excès d'iodure mercurique, un oxyiodure rouge dont la composition ne peut être déterminée puisqu'on ne l'obtient pas pur.

Les liqueurs obtenues dans le cas de ce nouvel équilibre ont une teneur en iodure mercurique supérieure à celle qui correspondrait à I^2Hg, 2INa.

Cas de la soude de concentration : $c = 4$ mol. par litre ($V = 20$ cm^3)

I^2Hg : 0,00500 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00237 mol. / INa : 0,00479 mol.	Solide	HgO : 0,00239 mol. / I^2Hg : 0,00024 mol.

I^2Hg : 0,01000 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00490 mol. / INa : 0,00875 mol.	Solide	HgO : 0,00437 mol. / I^2Hg : 0,00073 mol.

I^2Hg : 0,01500 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00648 mol. / INa : 0,01100 mol.	Solide	HgO : 0,00550 / I^2Hg : 0,00330

I^2Hg : 0,02250 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,0652 mol. / INa : 0,01090 mol.	Solide	HgO : 0,00545 mol. / I^2Hg : 0,01053 mol.

I^2Hg : 0,02500 mol. (le solide était encore formé de 2 phases jaune et rouge).

Liqueur	I^2Hg : 0,00646 mol. / INa : 0,01098 mol.	Solide	HgO : 0,00549 mol. / I^2Hg : 0,01305 mol.

I^2Hg : 0,02750 mol. (le solide est uniformément rouge).

Liqueur	I^2Hg : 0,00232 mol. / INa : 0,00319 mol.	Solide	HgO : 0,00159 mol. / I^2Hg : 0,02359 mol.

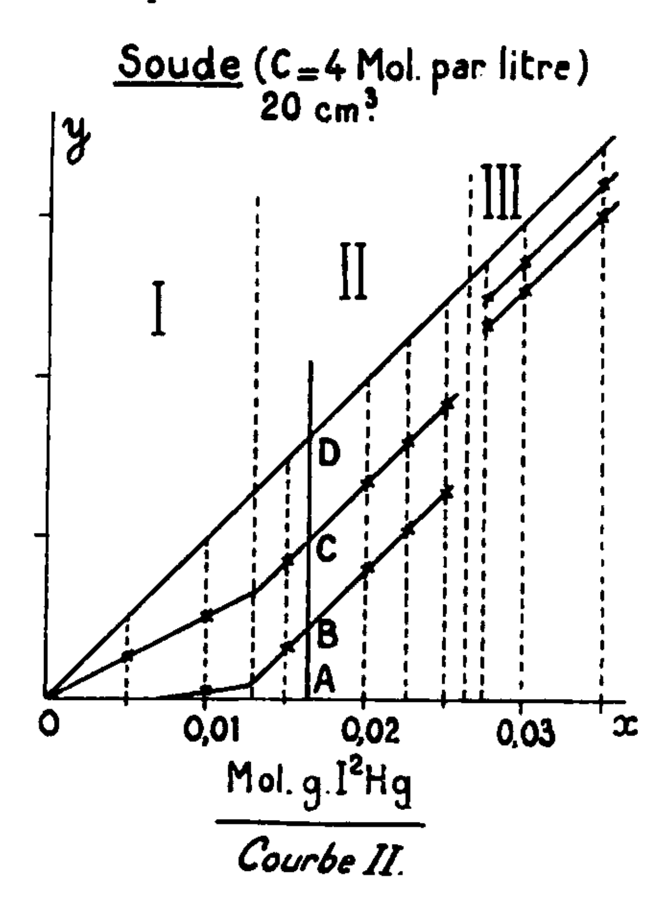
I^2Hg : 0,03000 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00229 mol. / INa : 0,00315 mol.	Solide	HgO : 0,00157 mol. / I^2Hg : 0,02614 mol.

I^2Hg : 0,03500 mol.

Liqueur	I^2Hg : 0,00224 mol. / INa : 0,00316 mol.	Solide	HgO : 0,00158 mol. / I^2Hg : 0,03118

Ces résultats sont traduits par la courbe II construite avec les mêmes conventions que la courbe I.



Courbe II.

Cas de la soude à 5 mol. par litre.

La quantité maximum d'oxyde est atteinte pour 0,02000 mol. d'iodure mercurique mises en jeu. Elle est de 0,00840 mol. Elle reste constante jusqu'à ce que la quantité d'iodure employé devienne égale à 0,03500 mol.

Pour 0,003750 mol. de I^2Hg on atteint le nouveau régime :

Liqueur { I^2Hg : 0,00330 mol. ; INa : 0,00550 mol. — Solide { HgO : 0,00270 mol. ; I^2Hg : 0,03150 mol.

3° *Solutions très concentrées* : *c* > 6 *mol. par litre.*

L'oxyiodure I^2Hg, HgO n'apparaît plus. La liqueur s'appauvrit en iodure mercurique. Le résidu solide est jaune pâle. Il est sensible à l'action de la lumière qui le fait noircir, Sa constitution sensiblement constante est voisine de I^2Hg, 2 HgO. Il renferme également de la soude constitutive dont la détermination n'est malheureusement pas possible.

Cas de la soude de concentration : $c = 7,24$ mol. par litre :

I^2Hg initial : 0,00500 mol.

Liqueur { I^2Hg : 0,00144 mol. ; INa : 0,00487 mol. — Solide { HgO : 0,00243 mol. ; I^2Hg : 0,00113 — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 2,15$

I^2Hg : 0,01000 mol.

Liqueur { I^2Hg : 0,00356 mol. ; INa : 0,00669 mol. — Solide { HgO : 0,00434 mol. ; I^2Hg : 0,00210 mol. — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 2{,}06$

I^2Hg : 0,01500 mol.

Liqueur { I^2Hg : 0,00576 mol. ; INa : 0,001212 mol. — Solide { HgO : 0,00606 mol. ; I^2Hg : 0,00318 mol. — $\frac{\text{Nombre de mol. HgO}}{\text{Nombre de mol. } I^2Hg} = 1{,}90$

I^2Hg : 0,0400 mol

Liqueur { I^2Hg : 0,0185 mol. ; INa : 0,0288 mol. — Solide { HgO : 0,0144 mol. ; I^2Hg : 0,0071 mol. — $\frac{\text{Nbre de mol HgO}}{\text{Nbre de mol } I^2Hg} = 2{,}02$

Conclusion.

L'oxyiodure I^2Hg, HgO, déjà signalé pour la potasse, apparaît également pour les solutions de soude de concentrations inférieures à 6 molécules par litre.

Le terme ultime de la réaction est l'oxyde mercurique jaune auquel s'ajoute, si l'on fait croître les doses d'iodure mercurique employées, l'iodure en excès.

Dans le cas des solutions de concentration au moins égales à 3 molécules par litre, pour de très fortes quantités d'iodure mercurique mises en jeu, l'oxyde mercurique jaune n'apparaît plus, il se produit alors un oxyiodure rouge qui exige la présence d'iodure mercurique non altéré.

Les solutions très concentrées donnent un oxyiodure jaune pâle : I^2Hg, 2 HgO qui contient de la soude constitutive.

C. — Action des solutions de lithine.

L'action des solutions de cette base sur l'iodure mercurique est très peu énergique.

Aucun oxyiodure ne se produit, quelle que soit la concentration de la solution employée.

L'action est lente à se produire, elle conduit finalement à l'oxyde jaune.

Dans la liqueur, l'iodure mercurique s'est dissous dans l'iodure de lithium formé dans les proportions de 1 molécule d'iodure mercurique pour 2 d'iodure de lithium.

20 cm^3 d'une solution de lithine de concentration 3 mol. par litre ne transforme en oxyde mercurique que 0,00100 mol. d'iodure mercurique, alors que les solutions de soude et de potasse de même concentration en transforment une quantité environ 5 fois plus forte.

CONCLUSIONS

L'action des solutions plus ou moins concentrées des bases alcalines libres sur l'iodure mercurique à la température ordinaire nous amène aux observations suivantes :

I. Quelle que soit la concentration des solutions de lithine, nous n'avons pu obtenir comme unique produit solide de la réaction que

l'oxyde mercurique, plus ou moins souillé d'iodure mercurique qui n'a pas réagi.

La proportion d'iodure mercurique transformée est d'ailleurs très faible.

II. Les solutions de potasse et de soude se montrent beaucoup plus actives ;

1° En solutions étendues, la transformation mène, après obtention rapide, mais fugitive, d'un oxyiodure lie de vin I^2Hg, HgO, à de l'oxyde mercurique jaune, seul ou mélangé d'iodure qui n'a pas réagi.

La liqueur contient l'iodomercurate alcalin I^2Hg, 2 *M* correspondant en solution alcaline;

2° Pour les solutions moyennement concentrées (2 mol. $\leqslant C_{HOK} \leqslant$ 6 mol. et 3 mol. $< C'_{HONa} \leqslant$ 6 mol.), la potasse et la soude donnent tout d'abord le même produit intermédiaire, l'oxyiodure lie de vin, mais l'évolution du précipité se fait suivant deux processus absolument différents :

a) Dans le cas de la potasse : Une quantité relativement faible d'iodure mercurique, donne lieu à de l'oxyde mercurique très sensiblement pur mais rougeâtre.

Si l'on fait croître les masses d'iodure mercurique mises en jeu, l'évolution habituelle mène, d'abord à un mélange de deux solides : l'oxyde rougeâtre et un oxyiodure blanc, puis à cet oxyiodure blanc : $3I^2Hg$, HgO, 3HOK à l'état de pureté.

Des masses plus élevées font aboutir à un mélange de cet oxyiodure et d'iodure mercurique inaltéré.

Ces concentrations nous ont donc permis de mettre en évidence l'oxyiodure blanc $3I^2Hg$, HgO, 3HOK jamais signalé.

b) Dans le cas de la soude, des doses croissantes d'iodure mercurique réagissent : D'abord suivant le même mode que les solutions étendues : formation d'oxyde jaune, puis accumulation à côté de cet oxyde, de l'iodure mercurique en excès.

Puis, sans transition, les deux phases cessent de se distinguer. Le solide est uniformément rouge : il représente un mélange d'iodure mercurique en excès et d'un oxyiodure rouge qu'on obtient jamais à l'état de pureté ;

3° Les solutions concentrées de soude et de potasse donnent toutes deux l'oxyiodure 2HgO, I^2Hg. Dans le cas de la potasse nous avons également mis en évidence un autre oxyiodure 3HgO, I^2Hg. Ces deux oxyiodures sont blanchâtres. Ils contiennent de l'alcali constitutif.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille.)

N° 131. — Propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose; par Jean GRARD.

(20.5.1933).

Ce travail est extrait d'une étude subventionnée par le Service des Recherches de l'Aéronautique, concernant les enduits acéto-cellulosiques destinés aux revêtements en toile des avions.

L'appréciation de la valeur d'un acétate de cellulose se déduit le plus souvent de la détermination de certaines caractéristiques telles que viscosité, indice d'acétyle, acidité, etc...

Les qualités mécaniques, auxquelles l'acétate de cellulose doit sa principale valeur industrielle, se préjugent en se basant sur les résultats de ces mesures. La présente étude renseigne sur le degré d'exactitude que l'on peut attendre d'une pareille méthode : elle précise en outre un procédé de coulée de films cellulosiques, procédé qui a été adopté par le Service des Recherches de l'Aéronautique afin de déterminer les qualités mécaniques des acétates de cellulose soumis à son contrôle.

Pour étudier les propriétés mécaniques des acétates de cellulose, il est nécessaire de réaliser un film à partir de ces acétates, tels qu'ils se présentent sous leur forme commerciale, c'est-à-dire en floches ou en poudre. A cet effet, la méthode la plus rapide comporte les 3 opérations suivantes :

1° Mise en solution de l'acétate de cellulose préalablement desséché dans un solvant tel que l'acétone;

2° Filtration de la solution (cette dernière tient en effet le plus souvent en suspension des particules argileuses préexistant dans la cellulose initiale ou des fibrilles cellulosiques ayant échappé plus ou moins complètement à l'acétylation au cours de la fabrication. Il est très important d'éliminer ces impuretés qui constitueraient des amorces de rupture dans les films provenant de ces collodions);

3° Coulée du film.

Nous allons donner quelques détails sur chacune de ces opérations.

Mise en solution.

L'acétate de cellulose est d'abord desséché à une température ne dépassant pas 45°. Une température plus élevée risquerait de provoquer une dégradation plus ou moins avancée qui altérerait les caractéristiques mécaniques de l'acétate de cellulose initial.

Nous avons effectué cette dessiccation dans une étuve en bois chauffée par un séchoir électrique capable d'insuffler de l'air porté à une température réglable entre 35° et 110° à l'aide d'une résistance nichrome.

Le renouvellement d'air continuel d'une pareille étuve provoque une dessiccation rapide sans nécessiter une température élevée.

L'acétone employée comme solvant est purifiée par une ébullition prolongée en présence de permanganate de potassium,

distillation dessiccation sur le chlorure de calcium et rectification.

La mise en solution de l'acétate de cellulose séchée dans l'acétone purifiée s'effectuera à une concentration voisine de 15 0/0 (15 g. d'acétate de cellulose pour 100 cm³ d'acétone). A cet effet il convient d'utiliser un agitateur à mouvement rotatif de vitesse réglable afin d'obtenir à chaque tour un brassage efficace de la masse visqueuse. L'opération est poursuivie pendant une vingtaine d'heures pour obtenir une solution parfaitement homogène.

Filtration. — En raison de la viscosité élevée de ces collodions, la filtration doit s'effectuer sous pression dans des appareils métalliques étamés intérieurement. Nous avons effectué une étude systématique de l'efficacité des différentes substances filtrantes basée sur la transparence du liquide filtré. Cette transparence était mesurée par la hauteur de collodion qu'il fallait verser dans une éprouvette pour faire disparaître dans des conditions d'éclairage déterminées, un point noir indiqué dans le fond de cette éprouvette. A la suite de nos essais nous avons été conduits à adopter la technique suivante : effectuer un premier dégrossissage du collodion sur feutre genre feutre de chapeau, puis opérer une deuxième filtration sur taffetas de soie et repasser une troisième fois, le cas échéant, sur peau de chamois. Une ou plusieurs rondelles de ces substances filtrantes suivant les cas, étaient disposées sur une plaque métallique en duralumin perforée de trous, logée elle-même dans l'appareil de filtration où régnait une pression voisine de 5 kg. (air comprimé).

La solution filtrée est ensuite légèrement chauffée de manière à éliminer complètement l'air dissous dans l'acétone qui pourrait se manifester lors de la production du film par l'occlusion de bulles dans la masse.

Coulée du film. — Le principe de cette opération consiste à accumuler en un point d'une glace de planimétrie horizontale une certaine quantité de collodion puis à l'étendre à l'aide d'une couleuse spéciale sous la forme d'une couche d'épaisseur uniforme. L'évaporation du solvant provoque la formation d'un film. Pour réaliser cette opération il est commode de placer la glace sur un support à vis calantes comportant un dispositif électrique capable de porter la glace à une température déterminée. Après la coulée du collodion, la glace sera recouverte d'une deuxième glace destinée à limiter l'évaporation du solvant.

Après évaporation du solvant, la glace de coulée sera chauffée pendant une 1/2 heure à la température de 40°, puis le film sera décollé avec précautions.

On peut ainsi obtenir des films dont l'épaisseur est de l'ordre de 1/10 mm.

Remarques. — 1° Il est difficile de couler directement par cette méthode des films d'une épaisseur sensiblement supérieure à 1/10 mm. ne présentant aucune trace de louchissement. Pour obtenir de tels films il faut couler sur un premier film sec un deuxième film, celui-ci se soude sans difficulté au premier et on peut ainsi, par des coulées répétées, parvenir à des films dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre ;

2° Si l'on substitue à une solution acétonique d'acétate de cellulose de forte concentration préparée par la méthode ci-dessus décrite, un enduit cellulosique quelconque pigmenté ou non, on peut par le même procédé, préparer des films d'enduits, mais ceux-ci ne présenteront une structure bien homogène que sous une épaisseur très faible, de l'ordre de 3/100 mm. Dans ce cas, afin de faciliter le décollement du film il est recommandable de talquer légèrement la glace avant la coulée. Si l'on désire obtenir des films plus épais, il faut nécessairement procéder par coulées successives comme il est indiqué plus haut.

La méthode précédente de préparation des films cellulosiques nécessite des appareils spéciaux pour la mise en solution et la filtration. En l'absence de tels appareils, il est cependant possible d'arriver au résultat en adoptant la technique suivante.

On fait une solution de l'acétate de cellulose dans l'acétone à une concentration voisine de 5 0/0.

Cette opération n'offre aucune difficulté, la dispersion de l'acétate de cellulose s'effectuant spontanément à cette concentration.

En raison de la viscosité relativement faible du collodion ainsi préparé, la filtration peut s'opérer sans pression par simple passage du collodion à travers un long tampon d'ouate comprimé dans une douille en verre soudé à un large tube cylindrique.

La solution ainsi filtrée doit être soumise à une évaporation très lente dans une atmosphère sèche, c'est la double condition nécessaire pour obtenir un film ne présentant ni louchissement, ni réticulation. A cet effet, on peut répandre cette solution à la surface d'un bain de mercure, placé à l'intérieur d'une cloche à douille reposant par ses bords rodés sur une platine à robinet. L'atmosphère de la cloche est soigneusement dépoussiérée puis saturée d'acétone. On verse alors à l'aide d'une ampoule à brome, par la douille de la cloche une certaine quantité de collodion sur le bain de mercure, puis on ferme le robinet de la douille. Le collodion se répand uniformément à la surface du mercure. On fait alors passer bulle à bulle de l'air sec et filtré. L'acétone s'évapore lentement et une pellicule se forme à la surface du mercure; après évaporation totale de l'acétone elle est détachée des bords du cristallisoir.

Le film une fois obtenu par l'une ou l'autre méthode est ensuite séché à l'étuve à courant d'air chaud, puis découpé à l'aide d'un gabarit sous forme d'éprouvettes de traction; celles-ci doivent comporter de larges têtes bien raccordées, sinon, au cours de la traction, elles pourraient subir des ruptures au voisinage des têtes dues à des efforts de cisaillement provenant d'un mauvais serrage entre les mâchoires de l'appareil. L'appareil de traction permet en même temps l'enregistrement d'un diagramme.

Dans tous les cas nous avons déterminé la résistance à la rupture R en Kg par mm^2 et l'allongement total A des films, puis nous avons mesuré la viscosité absolue η en centipoises des solutions de ces films dans l'acétone, à une concentration de 5 0/0 (5 g. pour 100 cm^3) et à une température de 20°. Les résultats sont les suivants :

Ind. d'acétyle	52	52	52	53	53	54	54	54	55	55,5	55,5	55,5	Triacétate 62,5
η	40	63	79	46	57	52	74	114	58	57	68	69	Insoluble dans l'acétone
A	7,2	15	19	9	14	6	10	12	9	5,3	6,8	7,5	2,8
R	7	8	9,2	8,4	8,6	7	7,9	8,3	8	7	7,2	7,5	7,3

Ce tableau indique que si l'on considère les acétates de cellulose présentant le même indice d'acétyle, la viscosité et l'allongement suivent des variations sensiblement parallèles. La résistance à la rupture varie également dans le même sens mais l'amplitude de ses variations est très faible.

Si l'on cherche à dégager l'influence du taux d'acétylation sur les qualités mécaniques des films, on abontit à la conclusion que, à viscosité égale, l'augmentation de l'indice d'acétyle diminue légèrement l'allongement sans affecter notablement la résistance à la rupture. Un triacétate que nous avons éprouvé n'a offert qu'un allongement minime. En définitive, il apparaît qu'au point de vue purement mécanique, les bons acétates correspondent à de hautes viscosités et à de faibles indices d'acétyle. Cependant, d'autres considérations (hygroscopicité par exemple) peuvent conduire à la fabrication d'acétates de cellulose à fort indice d'acétyle.

La relation que nous avons signalée entre la viscosité et l'allongement d'un même acétate de cellulose est confirmée par l'étude de l'évolution de ces 2 grandeurs au cours de la dégradation de cet acétate de cellulose soit par la chaleur, soit par les rayons ultra-violets :

1° *Dégradation par la chaleur.* — L'acétate de cellulose maintenu à une température comprise entre 50° et 110° accuse une diminution d'allongement, assez variable du reste, s'accompagnant d'une chute sensiblement proportionnelle de viscosité. En tous cas, cette dégradation n'affecte que la structure de la chaîne cellulosique, la composition centésimale du composé restant invariable. Les échantillons expérimentés ont été placés dans une étuve à air à une température de 70° pendant des temps de 60 et de 100 heures. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

1re épreuve : Exposition de 60 h. à 70°.

Echantillons	η		R $\frac{kg.}{mm^2}$		A 0/0	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
A	71	57	7	8,2	24	9
B	103	92	7,2	7	7,4	5,2
C	46	45	6,6	7,3	7,9	7,5

2me épreuve : Exposition de 100 h. à 70°.

Echantillons	η		R $\frac{kg.}{mm^2}$		A 0/0	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
A	41	37	6,6	7,3	7,4	7,2
B	115	82	8,4	7,7	18	12

Selon les conditions de sa fabrication, l'acétate de cellulose peut éprouver à une température supérieure à 110° un début de décom-

position s'accompagnant de la perte d'acide acétique. Nous avons observé ce fait en portant, dans un moufle électrique, à une température connue, un tube de verre renfermant l'acétate de cellulose étudié. Le tube était parcouru par un très léger courant d'air qui chassait les vapeurs acétiques dès leur apparition dans de l'eau teintée par un indicateur coloré (pourpre de bromo-crésol). Le virage de l'indicateur décelait le début de la décomposition. Les températures correspondantes que nous avons enregistrées s'échelonnaient entre 120 et 150°;

2° *Dégradation par le rayonnement ultra-violet.* — Les films d'acétate de cellulose éprouvés sont soumis au rayonnement d'une lampe à mercure (type-Hewittic). A cet effet, ils sont disposés sur un plateau horizontal tournant situé à proximité de la lampe de manière à assurer une insolation uniforme. Quelques films témoins sont placés dans la cage de la lampe à l'abri du rayonnement. Les résultats de ces essais sont les suivants :

1° La résistance à la rupture des films insolés diminue très légèrement :

2° La viscosité et l'allongement subissent une forte diminution.

		Insolation 50 h.			Insolation 100 h.					
Indice d'acétyle		52	52	52	52	52	52	55,5	55,5	55,5
η	Avant	40	63	70	52	70	100	37	68	69
	Après	20	35	32	15	16	17	12	13	9
A	Avant	72	15	19	12	19	14	5,3	6,8	7,5
	Après	7	9,7	13	6	6	6	0	1	2

Il résulte de ce dernier tableau qu'une insolation très prolongée semble acheminer les différents acétates de cellulose étudiés présentant un même indice d'acétyle, vers un même état final caractérisé par une perte considérable d'allongement et un effondrement de la viscosité.

(Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique).

N° 132. — Recherche du sodium sous forme d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium ; par M. Ernest KAHANE.

Erratum au mémoire N° 54 (ce *Bull.*, 1933, t. **53**, p. 555) :

Ligne 8 de la présentation : *Lire* 0,75 p. mille *au lieu de* 0,75 p. cent.

PRIESTLEY
ET SON ŒUVRE SCIENTIFIQUE

Lecture faite le 15 Juin 1933,

par M. Camille MATIGNON,
Membre de l'Institut,
Professeur au Collège de France, Président de la Société Chimique de France.

Mesdames, Messieurs,

La Science est essentiellement internationale, elle plane au-dessus des frontières, chaque nation est bénéficiaire de tous les avantages spirituels et matériels qui découlent des découvertes d'un savant et ces avantages sont indépendants de sa nationalité. C'est pourquoi la Société chimique de France a considéré comme un devoir de célébrer le deux centième anniversaire de la naissance du chimiste Joseph Priestley qui apporta la contribution la plus importante à l'étude des gaz, ces corps mystérieux qui représentent la troisième forme sous laquelle se manifeste à nous la matière et dont deux représentants seulement étaient connus au moment où le prédicateur anglais commençait ses travaux dans le domaine de ce qu'on appelait alors la chimie pneumatique.

A la raison précédente, s'ajoute le désir de témoigner aussi notre sympathie à la science anglaise et à nos amis les chimistes anglais. Cette manifestation nous procure ainsi l'heureuse occasion d'introduire un nouveau chaînon dans la série des bonnes relations qui ont toujours existé entre les savants des deux côtés du détroit. N'est-ce pas pendant les périodes les plus violentes de la lutte de Napoléon contre l'Angleterre, d'abord en plein blocus continental, que l'Académie des Sciences décernait à Davy son grand prix des Sciences physiques, puis au cours de la sixième coalition, que l'Académie obtenait de Napoléon lui-même un sauf-conduit pour permettre à Davy de venir en France, en même temps qu'elle le nommait correspondant pour la Section de Chimie.

Ces démonstrations d'estime et d'admiration scientifique pour le citoyen d'un pays ennemi, qui surhaussent la Science dans une région sereine que n'atteignent plus les dissensions intestines entre les nations, sont à l'honneur à la fois des savants français qui les provoquèrent et de leur ami, l'éminent savant anglais, qui en fut l'objet : elles manifestent chez les uns et les autres une même compréhension élevée du rôle de la Science.

Nous ne devons pas oublier non plus que Joseph Priestley ce grand humanitaire, vibra violemment au souffle de la Révolution qui secouait la France et en défendit énergiquement les conquêtes. Aussi l'Assemblée Législative, en cédant la place à la Convention Nationale lui décerne pour lui et pour son fils le titre de citoyen français qu'il reçoit « avec reconnaissance et avec le désir, écrit-il le 1er janvier 1793, de faire tout ce qu'il est en son pouvoir pour le pays qui l'a adopté avec tant de générosité. »

Sans vouloir rien distraire de cette gloire, non seulement à la science britannique, mais encore à l'humanité britannique, suivant l'heureuse expression de Sir Philipp Hartog, nos amis anglais nous permettront de nous honorer du grand savant dont l'Assemblée Législative fit notre concitoyen et qui aima notre pays au point d'être accusé par ses ennemis d'en être l'agent secret.

Enfin Joseph Priestley appartint à l'ancienne Académie Royale des Sciences, il y occupa l'un des huit fauteuils d'associés étrangers, les fauteuils les plus enviés de l'Académie, réservés à un nombre restreint de savants éminents et dont Newton avait été l'un des premiers titulaires. Aussi l'Académie des Sciences a voulu s'unir à nous dans l'hommage rendu à l'un de ses glorieux aînés en déléguant à ce bicentenaire tous les Membres de la Section de Chimie.

La Société Chimique de France remplit donc aujourd'hui un devoir qui s'imposait aux chimistes français et elle est particulièrement honorée que plusieurs hautes personnalités de la Science anglaise aient bien voulu s'associer avec nous dans cette cérémonie anglo-française de commémoration.

Priestley naquit le 30 mars 1733 dans un petit village du Yorkshire, aux environs de Leeds, où son père était commerçant. Il perdit sa mère, protestante rigide, à l'âge de six ans. Son éducation fut confiée à une tante dont il a dit plus tard qu'elle « ne connaissait pas d'autre usage à la richesse et aux talents de toutes sortes que de faire le bien ». Sa jeunesse fut consacrée à l'étude des langues classiques et des dogmes religieux; quand il sortit à 22 ans de l'Académie des Dissidents de Daventry où il s'était préparé à ses fonctions de pasteur, il connaissait le latin, le grec et l'hébreu, langues considérées comme indispensables à l'étude de la théologie; il ne cessa d'ailleurs de se perfectionner dans l'étude des langues, au point qu'il pouvait utiliser au cours de ses travaux d'érudition le français, l'allemand, l'italien, le chaldéen, le syriaque et même l'arabe dont il possédait des notions suffisantes.

Priestley met à profit les fonctions peu absorbantes, nous dirions en France, de curé de campagne, pour s'instruire et développer ses connaissances dans tous les domaines et particulièrement dans ceux de l'histoire religieuse et de la théologie.

Le petit village de Nantwich, dont il est le prédicateur, lui confie l'enseignement à l'école primaire; c'est pour lui l'occasion d'étendre le champ de ses connaissances par l'étude des phénomènes naturels; sur ses modestes appointements il prélève la somme nécessaire pour se procurer les appareils scientifiques de l'époque, une machine électrique et une machine pneumatique; il introduit ainsi

pour la première fois, semble-t-il, l'enseignement expérimentai à l'école primaire. Profondément encyclopédique, excellent pédagogue il rédige une grammaire anglaise qui obtient un grand succès (elle était encore en usage après sa mort dans beaucoup d'écoles de la Grande-Bretagne), il établit aussi des cartes historiques et géographiques qui retracent à l'œil, d'une manière frappante, l'origine et la chute de chaque état ainsi que la durée de la vie des hommes célèbres.

L'étude des langues, ses expériences sur l'électricité statique et ses recherches dans le vide, n'occupent que ses loisirs. Il est avant tout théologien; élevé par sa mère et sa tante dans toute la sévérité de la communion presbytérienne, il abandonne le calvinisme pour passer à vingt ans dans la secte des ariens, secte qui s'était développée après l'empereur Constantin, dont il reste quelques partisans en Angleterre et à laquelle, dit-on, appartenait Newton; son état d'esprit religieux ne se stabilise pas d'ailleurs à l'arianisme, car il deviendra plus tard unitaire, entrant ainsi dans une secte d'extrémistes qui ne sont plus considérés comme chrétiens par les réformés. Au cours de toute sa vie, Priestley polémiquera autour des frontières qui séparent les sectes successives dans lesquelles le conduit progressivement son évolution religieuse. Doué d'une vaste érudition, très habile dans l'art de combiner et de diriger ses moyens d'attaque, il est considéré par ses adversaires comme le polémiste le plus redoutable de son époque, et comme l'un des ennemis les plus dangereux de l'Eglise officielle, l'Eglise anglicane orthodoxe. C'était, par suite une grande recommandation aux bienfaits du Gouvernement que d'avoir combattu les opinions de Priestley, ce qu'il traduisait plaisamment en disant « qu'il disposait à lui seul de la feuille des bénéfices de l'Angleterre ».

Ses multiples controverses sous forme de lettres, de brochures sont renforcées par la publication de plus de cinquante volumes concernant l'histoire ecclésiastique, la métaphysique, la révélation et la théologie.

Les heureux résultats obtenus par le jeune professeur de l'école primaire de Nantwich le font appeler au Collège de l'Académie dissidente de Warrington où il est chargé de l'enseignement du latin, du grec, du français, de l'italien, de l'art oratoire et du droit civil. Au cours de cet enseignement encyclopédique il publie deux volumes sur l'histoire de la Politique générale et un troisième sur l'Art oratoire et la Critique.

Priestley profite de ses vacances pour faire chaque année un séjour de plusieurs semaines dans la métropole, il y retrouve le pasteur docteur Richard Price, un philosophe doublé d'un économiste, Benjamin Franklin, et un autre clergyman le D[r] Kippis.

Priestley dans ses Mémoires rappelle avec émotion les heures heureuses vécues, dans la compagnie de ses amis dont il était l'hôte, au London Coffee House à Ludgate Hill, où ces novateurs discutent passionnément autour d'un verre de bière, les idées et les questions traitées dans leurs ouvrages en préparation.

C'est dans ces réunions que Franklin conseille à Priestley de rassembler toutes les connaissances sur l'électricité ; son « His-

toire et état présent de l'électricité » est un excellent exposé de toutes les expériences, y compris les siennes, effectuées dans cette région limitée de l'électrostatique, expériences qui conduisent déjà à la loi d'action des forces électriques, en raison inverse du carré des distances, comme une conséquence de l'absence d'électricité à l'intérieur d'un corps creux électrisé.

Ce travail lui ouvre les portes de la Société Royale où siègent déjà ses amis Franklin et Price. Priestley est alors âgé de 34 ans, il abandonne la chaire de l'Académie de Warrington pour une prédication dans la ville de Leeds. Ce changement de résidence décide de son orientation scientifique, grâce à un heureux hasard, le voisinage d'une brasserie près de sa maison paroissiale. Son attention est attirée par les phénomènes qui se produisent dans la cuve de fermentation, il s'efforce de saisir la cause du bouillonnement dont elle est le siège et cet excellent observateur qui jusqu'ici ignore tout des transformations chimiques, guidé par cette flamme intérieure qui le pousse à tout connaître et à tout comprendre, aidé par une rare puissance de travail, va pénétrer d'emblée dans l'étude de la matière la plus ignorée, la plus mystérieuse, celle qui se manifeste sous l'état gazeux, et apporter en quelques années un prodigieux ensemble de faits expérimentaux qui poseront de multiples points d'interrogation aux savants du monde entier.

C'est d'ailleurs au milieu de ses controverses répétées avec les athées, avec les méthodistes, avec les calvinistes, avec les anglicans, avec les catholiques, qu'il découvre les oxydes d'azote, l'azote, le gaz sulfureux, l'oxygène, le gaz chlorhydrique, l'ammoniac, le fluorure de silicium, par la démonstration indéniable de leur individualité.

Priestley s'est mépris sur sa propre valeur; à tout instant dans ses mémoires il attribue modestement au hasard les heureux résultats de ses recherches, il y expose avec candeur combien de fois le sort l'a servi sans même en profiter. La comparaison entre le point de départ, le voisinage fortuit de la brasserie et l'aboutissement, les glorieuses découvertes de Priesley, illustre de la façon la plus éclatante, les mérites du savant britannique et dégage nettement le génie de celui qui sut si bien mettre à profit la faveur du sort.

Avant de pénétrer dans l'exposé de son œuvre, je voudrais jeter un regard sur l'état de nos connaissances en chimie pneumatique au moment où le pasteur Priestley entreprenait ses premiers essais à la brasserie Jakes et Neele.

La notion de fluide gazeux doit être vieille comme le monde : l'air en mouvement plus ou moins violent s'est manifesté par son action sur les premiers hommes : sensation de froid, agitation des arbres, bruit du vent; aussi l'air a-t-il uue désignation propre dès l'apparition des premières langues écrites; cette première notion est évidemment bien vague. Les philosophes grecs considèrent l'air comme le principe de toutes choses, il possède les éléments de tous les êtres et ces éléments, dont l'eau est le véhicule, engendrent toutes les plantes. Les Romains reconnaissent la matérialité de l'air. Les vents, dit Sénèque, qui emportent avec eux des poids

énormes attestent, ainsi que les sons, la force et la résistance de l'air. Les mineurs romains avaient observé depuis longtemps que leurs lampes s'éteignaient dans certains lieux souterrains et qu'eux-mêmes étaient exposés à y mourir asphyxiés, ils en attribuaient les effets à des airs irrespirables. La connaissance des gaz naturels inflammables remonte également très haut dans l'échelle des temps.

Et cependant au cours des innombrables et méthodiques tâtonnements de nos lointains ancêtres qui les conduisirent à l'établissement des arts et des métiers : fermentation panaire, vinification, métallurgie, etc., où des gaz entrent en jeu, ces derniers ont toujours échappé à la sagacité de leurs observations répétées et la persistance du nuage qui les masque démontre, par une expérience de milliers d'années, toute la difficulté du problème.

C'est au flamand van Helmont, de la famille belge des comtes de Mérode, que nous devons les premières idées sur l'existence de cette matière invisible à laquelle il donna le nom de gaz, du flamand *gahst*, l'équivalent de *geist* allemand, qui signifient esprit.

« Le charbon, dit-il, et en général les corps qui ne se résolvent pas en eau, dégagent nécessairement par leur combustion, de l'esprit sylvestre. 62 livres de charbon de chêne donnent une livre de cendres, les 61 livres qui restent ont servi à former l'esprit sylvestre. Cet esprit inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans les vaisseaux, ni être réduit en corps visible, je l'appelle d'un nouveau nom, gaz; il y a des corps qui renferment cet esprit et qui s'y résolvent presque entièrement; il est alors comme fixé ou solidifié. On le fait sortir de cet état par le ferment comme cela s'observe dans la fermentation du vin, du pain, de l'hydromel. »

Le rapprochement entre le gaz de la combustion du charbon et celui de la fermentation est purement fortuit; car le gaz sylvestre, dans l'esprit de Van Helmont, est une expression générale qu'il applique à toute substance aériforme, c'est-à-dire à ces substances qui, suivant sa propre expression, « ne peuvent être emprisonneés dans les vaisseaux et qui brisent tous les obstacles pour aller se mélanger avec l'air ambiant ».

Pascal, Boyle et Mariotte, abordent ensuite l'étude des propriétés physiques de l'air, le premier en démontre la pesanteur, les seconds, par l'emprisonnement d'une masse déterminée, en établissent les propriétés élastiques. Boyle le définit « un fluide ténu, transparent, compressible, dilatable, enveloppant la surface de la terre jusqu'à une hauteur considérable ». Leurs travaux physiques sont à l'origine de la chimie des gaz; ils attirent l'attention des chercheurs qui rappellent et discutent les faits déjà connus : gaz irrespirables, gaz inflammable, Grotte du Chien, effervescence de la craie au contact des sucs acides, etc.

Une pléiade de chimistes anglais de grand mérite, Jean Mayow, Hales, Black, Cavendish, tout en se livrant à d'importants travaux sur les solides et les liquides, commencent à s'intéresser aux fluides élastiques. Boyle et Mayow, les premiers, parviennent à recueillir une substance gazeuse produite artificiellement. Boyle introduit des clous dans un flacon rempli d'eau et d'huile de vitriol,

il le renverse en le fermant avec la main dans un vase plus grand contenant le même liquide, aussitôt « il voit s'élever dans le vase supérieur, je cite ses propres termes, des bulles aériformes qui, en se rassemblant, dépriment l'eau dont elles prennent la place. Bientôt toute l'eau du vase supérieur est expulsée et remplacée par un corps qui a tout l'aspect de l'air ».

Avec Haies, la chimie pneumatique fait un progrès marquant. Ce savant réalise, en effet, pour la première fois, un appareil susceptible de capter, dans tous les cas, un fluide gazeux en voie de formation. Il obtient ce résultat par l'introduction du tube qui prolonge la cornue productrice du gaz jusqu'à l'intérieur du vase récepteur. Par là l'étude des gaz devient possible, aussi Hales peut-il varier les essais pour obtenir ce qu'il appelle la reproduction de l'air, il distille les matières organiques, il fait agir les métaux sur les acides; les gaz recueillis sont inflammables, irrespirables, ils n'en sont pas moins pour Haies des airs atmosphériques dont les propriétés s'expliquent par une imprégnation de l'air à l'aide de particules sulfureuses ou huileuses, ou par un abaissement de l'élastlcité au-dessous du taux nécessaire à l'entretien de la respiration.

Après Hales, Black et Cavendish ont le grand mérite de détruire enfin l'idée de l'unité de la matière aériforme. Black caractérise nettement l'existence du gaz carbonique, le gaz fixe comme il le désigne; il identifie, par leur action sur la chaux, les gaz de fermentation et de combustion du charbon, avec ceux qui se dégagent de la craie et des sels alcalins. Cavendish démontre également l'individualité du gaz hydrogène, le gaz inflammable, il en détermine la faible densité et constate ses propriétés détonantes après avoir été mélangé avec l'air atmosphérique.

Tel était, Mesdames et Messieurs, l'état des connaissances sur les matières gazeuses au moment où Priestley allait à son tour pénétrer dans leur étude. Ce trop long historique, dont je m'excuserais s'il ne m'avait procuré l'occasion de rendre en passant un juste hommage à la science anglaise d'avant Priestley, démontre une fois de plus que les découvertes sont lentes à se faire jour et qu'une longue suite d'observations est presque toujours nécescessaire pour dégager progressivement la vérité de la gangue qui l'enveloppe.

Notons encore à l'actif des rapports scientiilques anglo-français, que Black et Cavendish, ces éminents expérimentateurs, étaient nés tous deux en France, l'un à Bordeaux et l'autre à Nice, et que l'Académie Royale des Sciences reconnut leurs mérites en les élisant associés étrangers, comme l'avait été également leur compatriote Hales.

Priestley soumet le gaz fixe aux épreuves les plus variées : il en détermine la solubilité dans l'eau, dans la glace, dans différents dissolvants; il en imprègne le vin, le cidre, la bière pour les améliorer; il reproduit artificiellement l'eau gazeuse et ferrugineuse de Pyrmont par sa dissolution dans l'eau favorisée par la pression, suivie d'une addition de fer qui s'y dissout; il analyse son action aussi bien sur les animaux que sur les végétaux, grenouilles.

point par les feuilles des plantes et qu'elles rendent conséquemmeut le reste plus propre à la respiration. »

« Ces preuves d'un rétablissement partiel de l'air par les plantes en végétation servent à rendre très probable que le tort que font continuellement à l'atmosphère la respiration d'un si grand nombre d'animaux et la putréfaction de tant de masses de matières végétales et animales est réparé, du moins en partie, par la création végétale ; et nonobstant la masse prodigieuse d'air qui est journellement corrompue par les causes dont je viens de parler, si l'on considère la profusion immense de végétaux qui croissent à la surface de la terre, dans les lieux convenables à leur nature et qui, par conséquent, exercent en pleine liberté tous leurs pouvoirs tant inhalants qu'exhalants, on ne peut s'empêcher de convenir que tout est compensé et que le remède est proportionnel au mal. » Son ami B. Franklin tenu au courant de ces travaux lui répond : « J'espère que vos recherches mettront des bornes à la fureur qu'on a d'arracher les arbres qui croissent autour des maisons et détruira le préjugé où l'on est que leur voisinage est contraire à la santé ».

Cette régénérescence de l'air vicié par la respiration, par la combustion et par la putréfaction, Priestley l'établit par des expériences conduites avec la méthode la plus rigoureuse, essais comparatifs, variation des facteurs, généralisation du phénomène.

Quel en est le mécanisme ? Il « conjecture que le rétablissement de l'air vicié résulte de l'absorption par les plantes du phlogistique dont l'air est surchargé par la combustion des corps inflammables ». La chaux lui indique la présence du gaz fixe dans un air nuisible, mais il ne rapproche pas les deux phénomènes. L'influence de la radiation solaire lui échappe également et cependant il paraît bien en avoir eu l'intuition car au cours de son exposé et seulement au cours de cet exposé, il précise les dates des expériences, juin, juillet, août et signale les insuccès pendant l'hiver. Il laissait à son compatriote Ingenhousz le mérite d'établir quelques années plus tard, en suivant le phénomène dans toutes ses phases depuis le lever du soleil jusqu'à son coucher, que la cause en était la radiation solaire et au génevois Senebier celui de terminer l'étude du phénomène en montrant que l'air déphlogistiqué (l'oxygène provient de la décomposition de l'air fixe (acide carbonique).

Vers la même époque, Priesley découvre le gaz chlorhydrique : l'étude de ce nouveau gaz est un modèle d'expérimentation. En chauffant l'esprit de sel, la solution chlorhydrique, avec du cuivre, il recueille un gaz sur le mercure, la variation des proportions du métal lui démontre que le dégagement de cet air est indépendant de la présence du métal ; ce nouvel air intrigue profondément Priestley car, chose extraordinaire, il perd son élasticité au contact de l'eau. Toutefois en opérant avec une grande quantité de fluide élastique il reconnaît qu'avec une petite quantité d'eau l'absorption est limitée, qu'une nouvelle quantité continue la dissolution et par conséquent qu'il se trouve en présence d'un gaz extrêmement soluble, la densité de l'eau saturée est alors doublée et son volume augmente d'un tiers. L'esprit qui s'est dégagé n'est pas une vapeur.

car soumis au froid le plus énergique dont dispose Priestley, il n'est pas condensé. Cet air est plus lourd que l'air commun, il éteint une bougie allumée, il n'a aucune affinité pour l'air nitreux, le bioxyde d'azote, car son volume ne se modifie pas à son contact. Il dissout promptement la limaille de fer, la moitié du volume disparaît et l'autre moitié est un gaz inflammable insoluble dans l'eau. Un morceau d'alun, de nitre l'absorbent intégralement et Priestley interprète judicieusement cette absorption. « Quoique l'acide marin, conclut-il, soit le plus faible des trois acides, l'acide vitriolique dans l'alun et l'acide nitreux dans le nitre, cèdent la place à la vapeur de l'esprit de sel ».

Suivant sa manière habituelle de procéder, il apporte en contact avec ce nouvel air les substances les plus diverses, alcool, huile d'olive, térébenthine, cire, charbon, bois sec, croûte de pain, chair brute. L'alcool le dissout, le charbon l'absorbe rapidement, l'essence de térébenthine également en brunissant et l'huile d'olive se polymérise à son contact. Il le soumet à l'action de l'étincelle électrique pendant un temps considérable sans produire aucune altération sensible. Il constate cependant la production d'un peu d'air inflammable (hydrogène), mais il l'attribue à la présence des deux tiges de fer de son eudiomètre. C'est l'expérience que Sainte-Claire Deville répétera un siècle plus tard pour établir la dissociation du gaz chlorhydrique.

Priestley a donc fait sans s'en douter l'analyse quantitative de cet air acide, décomposition par le fer, réduction du volume à moitié, formation d'un gaz inflammable et voici son interprétation : « L'air acide a assez d'affinité avec le phlogistique pour l'enlever aux autres substances et former avec lui cette union qui constitue l'air inflammable ».

L'oxyde azotique avait été signalé par Haies sans le caractériser comme un individu chimique. Priestley le reproduit par l'action du fer, du cuivre, du laiton, de l'étain, de l'argent, du mercure, du bismuth et du nickel sur l'acide nitreux, autrement dit l'acide nitrique. Il le distingue des autres espèces d'air et lui donne le nom d'air nitreux. Son attention est particulièrement attirée par sa propriété de réagir, en présence de l'eau, sur l'air commun, avec formation transitoire d'une vapeur rougeâtre et diminution du volume de l'air commun initial.

Cette expérience « où l'on voit un gaz qui dévore pour ainsi dire une espèce d'air » provoque son étonnement au plus haut point. Il la reproduit comme toujours en variant les conditions, et constate que l'effervescence rougeâtre et la contraction de volume sont particulières à l'air commun ou air propre à la respiration et que ces effets sont proportionnés, d'après un grand nombre d'observations, à son degré de *bonté* pour cet usage ; il en conclut qu'on peut juger de la salubrité de l'air par ce moyen avec beaucoup plus d'exactitude qu'en le faisant respirer par des souris ou par tout autre animal. « En formant l'espoir que cette découverte sera utile au public, il ajoute que nous possédons désormais, par ce moyen, une échelle prodigieusement étendue par laquelle nous pouvons

distinguer de très petits degrés de différence dans ce qu'il appelle la *bonté de l'air*.

Ce même air nitreux abandonné pendant deux mois sur le mercure au contact de clous, éprouve une diminution de volume et se transforme en « un air dans lequel une chandelle brûle tout à fait librement et naturellement et qui cependant est nuisible au plus haut degré car les animaux meurent à l'instant où on les y expose ». Le nouveau gaz est le protoxyde d'azote que Priestley prépare ainsi pour la première fois.

Telles sont, Mesdames et Messieurs, prélevées parmi l'infinité des faits accumulés par Priestley dans l'espace de deux années, les plus remarquables de ses premières découvertes touchant l'histoire de la Chimie des Gaz. Dans ce court espace de temps il a presque créé simultanément la technique du maniement des gaz; s'il n'est pas douteux que Hales a fait sur ce point la découverte la plus importante, le dispositif rationnel pour recueillir un gaz en formation, il n'en est pas moins vrai que Priestley, pour réaliser les essais infinis conçus dans sa fertile imagination, est conduit à mettre au point une technique qui lui est particulière. Il l'expose dans un chapitre d'une vingtaine de pages en la présentant dès le début avec cette formule modeste : « On verra que mes appareils ne sont que les appareils des docteurs Haies et Brownrigg et de M. Cavendish, diversifiés et rendus un peu plus simples » et cependant c'est à lui que nous devons la cuve à eau, encore appelée aujourd'hui cuve pneumatique, munie de son étagère pour supporter les éprouvettes, l'emploi comme liquide gazométrique de l'huile concurremment avec l'eau et le mercure déjà utilisé par Cavendish. Il signale en particulier l'emploi d'une couche d'huile pour la conservation d'un gaz soluble dans des vaisseaux plongés dans l'eau. Il recueille le gaz dans le vide quand il attaque le mercure. Il invente des dispositifs pour amener au contact des gaz des matières solides ou liquides tout en évitant le contact de l'eau ; il interpose de petits récipients intermédiaires pour condenser le liquide qui, dans certains cas, prend naissance en même temps que le gaz. Il utilise le siphon pour transvaser un gaz contenu dans une cloche renversée sur l'eau ; il établit un dispositif avec emploi intermédiaire d'une vessie pour opérer le passage d'un fluide de la cuve à eau à la cuve à mercure. Il signale d'ailleurs rapidement l'insuffisance de la vessie par suite de la diffusion à travers ses parois; en l'absence de tube de caoutchouc, il fait usage, comme le fera Lavoisier de tuyaux de cuir flexible quand son appareillage doit présenter une certaine mobilité, comme par exemple lorsque l'agitation est nécessaire. Il met en œuvre des tubes capillaires pour la mesure des petits volumes, tubes capillaires que nous retrouverons plus tard dans la technique des gaz de Berthelot; il établit des eudiomètres dans lesquels il fait varier la nature du métal des électrodes, fer, laiton, nickel, etc... et, lorsque ces métaux agissent eux-mêmes sur le gaz, il leur substitue le mercure à l'aide du dispositif classique du tube recourbé. Enfin, par l'introduction de tubes de verre rodés sur la cornue productrice de gaz, Priestley réalise un important progrès dans la manipulation des airs, pro-

grès sur lequel il se plaît à insister, car c'est désormais la suppression des luts et des bouchons troués qui lui ont causé tant de soucis.

Ces premiers travaux de Priestley, communiqués à la Société Royale, paraissent en 1772 dans les *Philosophical Transactions* sous le titre « Observations sur différentes espèces d'air ».

La Société Royale lui décerne aussitôt la médaille Copley considérée eu Angleterre comme la récompense la plus élevée qui puisse être attribuée dans l'ordre des sciences. Le Président, Sir John Pringle, qui fut plus tard associé de notre Académie des Sciences, en lui remettant cette récompense lui disait : « Les découvertes que vous venez de faire sont tellement prodigieuses qu'elles paraissent tenir plus au roman qu'à la réalité. Nous vous décernons cette médaille comme un témoignage du juste sentiment que nous avons de votre mérite et de l'habileté persévérante avec laquelle vous avez satisfait au but de la Société. Par là, vous avez mérité l'honneur de la Société Royale ».

Priestley publie, vers la même époque, l'*Histoire et l'état actuel des découvertes relatives à la vision, à la lumière et aux couleurs*, mais cet ouvrage n'eut pas le succès qu'il espérait. Après une résidence de six années à Leeds, il accepte l'offre de Lord Lansdown, un protecteur des Sciences, de continuer chez lui ses recherches avec les fonctions de bibliothécaire. Ami de Price et de Franklin, le riche mécène met en outre à sa disposition un budget de laboratoire de 40 livres.

Dans ces conditions matérielles favorables, Priestley continue à accumuler les expériences concurremment avec ses publications politiques, philosophiques, théologiques. En 1774, deux ans après sa communication à la Société Royale, il réunit en un volume, *Expériences et observations sur différentes espèces d'air*, le mémoire de 1772 et la description de tous les travaux effectués depuis cette époque. Dans cette deuxième partie il annonce la découverte du gaz ammoniac isolé de l'alcali volatil, il continue à soumettre les gaz précédemment isolés à de nouveaux essais et il définit le gaz azote par la constance de la diminution du volume de l'air sous l'influence de nombreux réactifs.

Haies et Cavendish avaient déjà reconnu la contraction de l'air par la combustion d'une bougie ou du charbon ainsi que par l'introduction d'un mélange humide de soufre et de fer. Priestley reprend les essais.

Avec ce dernier mélange, la diminution de volume est d'environ un cinquième, l'air résiduel est un peu plus léger que l'air iuitial ; il n'agit pas sur l'eau de chaux, il n'entretient ni la combustion de la bougie, ni la respiration de la souris ; la variation de volume est indépendante de la quantité du mélange réactif.

La combustion du charbon dans l'air en présence d'eau conduit à la même contraction avec trouble de l'eau alcaline. L'air ainsi modifié éteint la flamme, il est nuisible aux animaux, la limaille de fer et le soufre ainsi que toutes autres causes qui modifient l'air commun sont sans action sur lui. Le plomb et l'étain chauffés,

le foie de soufre (sulfure de potassium), le pyrophore de Homberg donnent un gaz résiduel de même volume.

« Toutes mes observations, écrit-il comme conclusion, montrent que l'air une fois pleinement diminué, par une cause quelconque, est non seulement incapable d'une nouvelle diminution, soit par la même cause, soit par toute autre, mais encore qu'il a acquis de nouvelles propriétés qui diffèrent très sensiblement de celles qu'il avait auparavant et qui sont presque entièrement les mêmes dans tous les cas. Ces circonstances donnent lieu de soupçonner que la cause de la diminution est réellement la même dans tous les cas ». Puis il ajoute : « La diminution de l'air, de manière ou d'autres, est donc la conséquence de ce qu'il était surchargé de phlogistique ». Priestley a donc bien caractérisé le gaz azote par ses propriétés, en même temps d'ailleurs que Rutherford, un de ses compatriotes.

Le premier volume sur les différentes espèces d'air est suivi bientôt en 1775, puis en 1777, d'un deuxième et d'un troisième volume ; un quatrième et un cinquième viendront plus tard. Une traduction française, faite en même temps qu'il rédige son troisième volume, paraît cette même année 1777 en deux fois, d'abord le premier tome seul, puis simultanément les deux derniers. Ces deux derniers font l'objet d'une souscription. Parmi les souscripteurs, notons : Mmes Adélaïde, Sophie et Victoire, les filles de Louis XV, tous les dignitaires des hautes charges du Royaume et de la Cour, puis Berthollet, Buffon, Lavoisier pour 8 exemplaires, Trudaine de Montigny, cet Honoraire de l'Académie Royale des Sciences qui a mis généreusement à la disposition de l'Académie la grande lentille du Jardin de l'Infante et « dont la magnificence éclairée, c'est Priestley qui parle au retour d'un voyage à Paris, a rassemblé toutes les machines de physique, toutes les commodités et tous les secours nécessaires pour les expériences et les recherches auxquelles les hôtes nombreux que sa bienveillance y attire, pourraient avoir envie de se livrer » ; Trudaine souscrit pour 40 exemplaires.

Dès 1773, au lendemain de la publication du mémoire des *Philosophical Transactions*, Lavoisier soumettait au jugement de l'Académie son ouvrage *Opuscules physiques et chimiques*. Ses expériences personnelles y sont précédées d'un précis historique sur les émanations élastiques qui se dégagent des corps pendant la fermentation et pendant l'effervescence, il y consacre plus de 40 pages à un exposé purement objectif du mémoire de Priestley. Aucun des ouvrages modernes, ajoute-t-il, ne m'a paru plus propre à faire sentir combien la physique et la chimie offrent encore de nouvelles routes à parcourir.

Puis, après la parution du deuxième volume anglais de 1775, Lavoisier attire à nouveau l'attention de l'Académie, sur l'importance des nouvelles découvertes de Priestley, en faisant appel à un article du règlement concernant les rapports présentés à la Compagnie sur les ouvrages importants de physique et de mathématique. « L'ensemble de cet article, dit-il dans son compte rendu, est tombé en désuétude, il en résulte que des découvertes importantes sont ensevelies dans la bibliothèque de l'Académie sans être connues

par ses membres et ce n'est qu'après plusieurs années écoulées que l'Académie reçoit du public, par une filtration insensible et lente, les connaissances qu'elle aurait pu lui transmettre dès l'origine. »

« J'ai pensé, d'après ces réflexions, que l'Académie ne trouverait pas mauvais que j'eusse l'honneur de lui rendre compte d'un ouvrage important qui paraît en ce moment en Angleterre, la première et la deuxième partie de l'ouvrage publié l'année dernière par M. Priestley sur les différentes espèces d'air, cet ouvrage contient des données tout à fait neuves qui m'ont paru dignes de l'attention des savants. »

Lavoisier extrait du deuxième tome de Priestley les faits les plus importants, la découverte de l'air vitriolique (gaz sulfureux) et celle de l'air déphlogistiqué (oxygène). Il relate les faits exposés par le savant anglais sans y joindre aucune réflexion, se conformant ainsi au règlement qui exclut toute critique et toute vue personnelle.

Le découverte par Priestley de l'oxygène qui, entre les mains de Lavoisier, devait jouer un rôle capital dans l'établissement du mécanisme intime des réactions chimiques, tient par cela même, dans l'œuvre si complexe, si féconde du savant, incontestablement la première place. Il le dégage le 1er Août du précipité *per se*, l'oxyde formé dans la calcination du mercure à l'air, en le chauffant, sous une éprouvette remplie de mercure, à l'aide des rayons solaires concentrés par une lentille. Il le met en contact avec l'eau, aucune absorption, mais ce qui le surprend plus qu'il ne peut l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûle dans cet air avec une flamme d'une vigueur remarquable « la force et la vivacité de la flamme sont frappantes et la chaleur qu'elle produit, dans ces circonstances, est aussi très grande. Un morceau de bois embrasé y étincelle exactement comme du papier imbibé d'une solution de nitre. »

Le minium chauffé dans les mêmes conditions lui donne le même air, après élimination par l'eau d'un peu d'air fixe. Il le confond tout d'abord avec l'air nitreux soumis à l'action du fer, c'est-à-dire au protoxyde d'azote qui lui aussi entretient la combustion, mais certains faits le convainquent rapidement qu'il doit exister une différence essentielle entre la constitution de l'air extrait du mercure calciné et celle de cet air nitreux phlogistiqué. En effet l'action de l'air nitreux, c'est-à-dire du bioxyde d'azote, les différencie nettement et, de plus, ce réactif signalé par lui comme susceptible de mesurer la pureté, ce qu'il appelle la bonté de l'air commun, par mesure de la contraction de leur mélange, le conduit à cette nouvelle surprise que ce nouvel air est 4 à 5 fois aussi bon que l'air commun. Il ne doute plus qu'il n'entretienne la respiration. Effectivement une souris, confinée dans cet air, y vit plus longtemps que dans l'air ordinaire. Il a la curiosité de l'expérimenter sur lui-même. « La sensation qu'éprouvèrent mes poumons, dit-il, dans ses mémoires, ne fut pas différente de celle que cause l'air commun, mais il me sembla ensuite que ma poitrine se trouvait singulièrement dégagée et à l'aise pendant quelque temps. Qui peut assurer, ajoute-t-il, que dans la suite cet air pur ne deviendra pas un objet de luxe très à la mode. Il n'y a jusqu'ici que deux souris et moi qui ayons eu le privilège de le respirer. »

Il mesure la densité de ce nouveau gaz et il reconnaît qu'il est un

peu plus pesant que l'air commun, alors que l'air phlogistiqué, l'azote, est plus léger. Il soupçonne que cet air pur doit détoner plus violemment avec l'air inflammable, l'hydrogène, que l'air ordinaire, mais l'effet dépasse ses prévisions. Pour obtenir avec l'explosion le maximum d'effet, il doit employer un tiers de cet air très pur et les deux tiers d'air inflammable. Priestley réalise ainsi, sans s'en douter, la synthèse quantitative de l'eau. Il faut un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène pour obtenir le bruit le plus intense causé par l'explosion.

Priestley a toujours le souci des applications. « Rien ne serait plus aisé, dit-il, que d'augmenter la force du feu à un degré prodigieux en y insufflant de cet air pur au lieu d'air commun. Les chimistes feraient peut-être de grandes choses avec la chaleur prodigieuse que cet air pourrait leur procurer et qu'en particulier on parviendrait peut-être à fondre le platine par ce moyen. L'augmentation de force et de vivacité acquise par la flamme de la chandelle peut faire conjecturer qu'il serait particulièrement salutaire aux poumons dans certains cas de maladie. Toutefois s'il peut être utile comme *remède* ne nous couviendrait-il pas autant dans l'état ordinaire de santé, nous pourrions y vivre pour ainsi dire trop vite et les forces vitales seraient sans doute trop tôt épuisées dans cette pure espèce d'air. Du moins un Moraliste peut nous dire que l'air qui nous a été accordé par la Nature est aussi bon que nous le méritons. » Il propose en outre de purifier l'air confiné des assemblées par un dégagement régulier de ce gaz.

De cet ensemble d'observations conduites avec beaucoup de sagacité, Priestley conclut que la nouvelle espèce d'air doit contenir originairement moins de phlogistique que l'air commun, en conséquence il lui donne le nom d'air déphlogistiqué.

Comme l'oxygène peut être extrait aussi bien du minium que de l'oxyde de mercure, et que tous deux sont obtenus par une calcination à l'air, il conclut avec beaucoup de justesse que ces deux générateurs de l'oxygène doivent emprunter à l'atmosphère la propriété de fournir cette espèce d'air.

Il réalise aussi des mélanges d'air phlogistiqué et d'air déphlogistiqué (oxygène et azote). « Ils se tempèrent l'un l'autre, dit-il, de telle sorte que par la quantité et la qualité des deux espèces d'air employées pour faire ces mélanges, on peut connaître avec exactitude quelle doit être leur pureté. » Il remarque également que leur mélange s'effectue sans changement de volume. Malheureusement la formation de l'oxygène dans la décomposition des azotates l'égare et lui fait envisager l'air atmosphérique comme un composé d'acide nitreux et de terre.

L'interprétation des nombreuses expérimentations provoquées par Priestley et observées avec tant de finesse est malheureusement toujours stérilisée par la théorie du phlogistique ; pour lui comme pour Macquer le phlogistique est toujours, « le guide le plus sûr que nous puissions avoir daus les expériences chimiques » ; il reste intimement et inextricablement associé à la pensée de Priestley, qui ne saura jamais s'en dégager.

Au début de son mémoire sur l'oxygène, il s'excuse de n'avoir pas saisi plus tôt les relations entre les divers phénomènes observés par lui, ce qui lui eût permis d'obtenir plus rapidement ces résultats et il se livre alors aux réflexions suivantes qu'il me paraît tout à fait de circonstance de rappeler ici.

Ce défaut de l'esprit, « je l'attribue à la force du préjugé qui, à notre insu, fait illusion non seulement à notre jugement proprement dit mais encore à nos sens, car nous pouvons tenir si fortement une maxime pour véritable, que l'évidence la plus claire pour nos sens ne détruira pas entièrement nos opinions, et aurait même souvent de la peine à les modifier. Plus un homme a d'esprit, plus il est fortement attaché à ses erreurs ; son esprit ne servant qu'à le tromper en lui donnant des moyens d'éluder la force de la vérité. »

Vers 1780, Priestley abandonne le marquis de Lansdown pour remplir à Birmingham les fonctions de pasteur auprès d'une congrégation de dissidents. Il y retrouve ses amis de la Société Royale, l'ingénieur Watt et le céramiste Wedgwoud qui se cotisent pour l'aider à subvenir aux frais de son laboratoire. Avec eux, il constitue un club philosophique, le « Club lunaire », ainsi dénommé parce que les membres se réunissent les jours de pleine lune, pour éviter les attaques nocturnes à l'heure tardive du retour. Priestley continue, comme il n'a cessé de le faire, ses discussions religieuses et philosophiques qui n'ont jamais eu d'autre but, comme il l'a dit lui-même, que de chercher à rendre l'homme meilleur ». Plus de dix ans avant la Révolution, il exalte sa foi dans l'amélioration sociale par la Science. « Quand je considère les progrès que les connaissances naturelles ont fait dans le siècle dernier et quand je me rappelle tant de siècles féconds en hommes qui n'avaient d'autre objet que l'étude, il me paraît qu'il y a une providence particulière dans le concours des circonstances qui ont produit un si grand changement, et je ne puis m'empêcher de me flatter que ceci servira d'instrument pour opérer dans l'état du monde actuel de nouveaux changements qui seront d'une plus grande conséquence pour son avancement et son bonheur », et plus loin « les grands et les riches donnent en général moins d'attention aux travaux scientifiques, mais cette perte est réparée par des hommes qui, avec du loisir, de l'esprit et de la franchise, sont dans un rang moyen. Circonstance qui promet plus pour la continuation des progrès dans les connaissances utiles que la protection des grands et des rois. »

Aussi Priestley accueille avec des transports de joie la prise de la Bastille et il salue avec enthousiasme le peuple qui a le courage de répudier un esclavage séculaire et d'imiter les Américains. « Le 14 juillet, dit-il, est un jour destiné à être aussi bien sanctifié par l'Histoire que notre 30 janvier » (le 30 janvier est l'anniversaire de la décapitation de Charles Ier).

Le 14 juillet 1791, une centaine d'amis de la Révolution française se réunissent en un banquet pour célébrer le 2e anniversaire de la prise de la Bastille. Une populace excitée par les ennemis de Priestley, qui prévenu n'assistait pas à la réunion, envahit sa maison et met le feu à son laboratoire. Ses instruments, ses manuscrits, sa bibliothèque, sa maison, tout est converti en un monceau de cendres ;

il en est de même de sa chapelle ainsi que des propriétés de ses amis. La fille du président du banquet nous a laissé le récit de ces trois jours de pillage et d'incendie qui ne furent interrompus que par l'arrivée d'un régiment de dragons. « Nous entendions les cris de la foule qui se pressait devant sa maison et je n'oublierai jamais ce que ces cris avaient de hideux. Sans paraître affecté, le docteur Priestley entendait les coups qui détruisaient ses appartements et le laboratoire contenant tous les appareils rares que le travail de toute sa vie avait été de recueillir et de former. Ses trésors scientifiques étaient dispersés et foulés aux pieds par une horde de bandits sans pitié tandis que lui, tranquille et serein, se promenait sur la route d'un pas ferme et tranquille, montrant jusqu'à quel point il était maître de lui et combien était calme la conscience qui le rendait si ferme contre l'odieuse persécution de ses ennemis. »

Ces actes de banditisme provoquèrent d'honorables et chaudes protestations. L'Académie des Sciences chargea Condorcet, son Secrétaire perpétuel, d'exprimer à son associé étranger toute sa sympathie. Voici quelques extraits de la réponse de Priestley : « Je suis plus que consolé de mes pertes en apprenant que les membres de l'Académie des Sciences m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce qui m'est arrivé et particulièrement en observant que les amis de la philosophie sont ce qu'ils doivent toujours être, des amis de la liberté universelle. Quant à nous, nous venons d'avoir une preuve que les ennemis de l'un sont aussi les ennemis de l'autre. » Après avoir reproché à ses ennemis de n'avoir point épargné ses instruments de recherches, il ajoute : « Mais ne croyez pas, Monsieur, que ces amis du clergé et du Roi forment la Nation anglaise. La partie sage de notre Nation pense d'une manière plus sensée et désapprouve également les maximes de ces factieux et les moyens qu'ils ont employés pour leur donner de la force. La Nation anglaise, en général, respecte les Français et quoiqu'il y ait pour le moment présent un trop grand nombre d'erreurs sur son compte, elle rivalisera avec vous dans les choses vraiment grandes, dans tout ce qui peut entretenir la paix et la bienveillance avec ses voisins, particulièrement avec vous qui nous serez toujours très chers par les généreux efforts que vous avez faits en faveur de la liberté et de la paix universelle. »

L'année suivante, au lendemain de la journée du 10 août qui marque la chute de la royauté, l'Assemblée Législative, avant de se séparer, décrète qu'au docteur Joseph Priestley et à son fils est conféré le titre de citoyen français. Plusieurs départements, dont le département de l'Orne, l'élisent comme leur représentant à la Convention Nationale. Rolland, Ministre de l'Intérieur, lui notifie cette élection. Il répond en conseillant la modération à notre Gouvernement car, « les actions irrégulières et illégales ont contristé nos amis et, si elles devaient se renouveler, après avoir conçu les espérances les plus flatteuses il faudrait désespérer de la cause de la liberté non seulement en France mais dans toute l'Europe ». Il refuse le siège de député à la Convention Nationale en exposant les excellentes raisons qu'il a d'agir ainsi, mais il accepte avec reconnaissance le don de l'éligibilité. » J'en concilierai les devoirs avec

ceux de citoyen de l'Angleterre car j'espère que ces deux pays seront à jamais unis par les liens de la fraternité. »

Après l'émeute de Birmingham, il habite Londres. La mort survenue bientôt après de son ami Price laisse vacante une chaire, au Collège dissident d'Hackney, qui lui est confiée. Mais ses ennemis n'ont pas désarmé. Il s'exile volontairement le 8 avril 1794, après avoir pris une dernière fois la parole dans cette église de la rue d'Essex qu'il avait tant de fois fréquentée autrefois avec son ami Benjamin Franklin.

Pendant que le savant anglais, laissant derrière lui une œuvre se traduisant par plus de cent volumes, voguait vers les rives d'une nation hospitalière, fuyant les compatriotes qui l'avaient méconnu, un événement beaucoup plus grave encore, un crime sans précédent se commettait chez nous : sous le couperet de la guillotine tombait la tête de Lavoisier, ce génie de tous les temps, qui venait seul combattu d'abord par tous les chimistes français et étrangers, de déchirer le voile impénétrable qui depuis l'origine des mondes dissimulait aux chercheurs de tous les temps la signification de leurs investigations et apportait ainsi pour la première fois des notions précises sur la constitution de la matière et sur les lois qui régissent ses transformations, problèmes agités par tous les philosophes, tous les penseurs, tous les chercheurs de toutes les civilisations. Priestley s'installe à Northumberland, petite ville de Pensylvanie, près de Philadelphie où depuis quatre ans s'est éteint son ami Franklin. C'est là qu'il vécut ses dernières années sous la protection du président Jefferson auquel il dédie son histoire ecclésiastique dont quatre volumes avaient déjà paru quand il mourut le 4 février 1804, à l'âge de 71 ans. « Je vais m'endormir comme vous, dit-il à ses petits enfants qu'on emmenait, mais, ajouta-t-il en regardant les assistants, nous nous réveillerons tous ensemble et j'espère pour un bonheur éternel. » Ce furent ses dernières paroles.

La révolution apportée par Lavoisier n'avait rencontré au début que des contradicteurs, Guyton de Morveau, Berthollet, Fourcroy, résistaient obstinément aux idées novatrices de leur collègue, « car ces idées menaçaient de ruine prochaine la théorie du phlogistique, la plus belle partie de l'édifice de nos connaissances ». Ce n'est qu'à la dernière extrémité que, vaincus par l'évidence, ils se rangèrent de 1787 à 1788 aux côtés de Lavoisier et devinrent les partisans zélés de ses conceptions. En Angleterre, Kirvan et Black, après une lutte acharnée, dans des déclarations aussi catégoriques que loyales « mettent bas les armes » et contribuent puissamment à restreindre le nombre des phlogisticiens. Il n'en restait parmi les savants de premier plan qu'un seul : Priestley, qui, plus que tout autre, avait contribué, par ses études sur les gaz, à préparer l'avènement de la Chimie Nouvelle. De Northumberland il adresse encore aux citoyens Berthollet, Lapiace, Monge, Morveau, Fourcroy, un long plaidoyer en faveur du phlogistique dans une lettre dont je veux citer quelques extraits : « Je suis loin de manquer de déférence pour l'opinion d'hommes aussi distingués que vous, vos amis en France, et les savants qui, en Angleterre et dans les pays où la Chimie est cultivée, ont adopté

votre système. Mais vous conviendrez avec moi qu'un homme ne doit pas se rendre à une simple autorité, quelque respectable qu'elle puisse être. S'il en était autrement votre propre doctrine n'eût jamais été proposée. » Il veut être gagné par la persuasion plutôt que contraint au silence par la force du pouvoir car il se sent aussi disposé à céder à la persuasion qu'à résister à la force. Adet, notre ambassadeur près des Etats-Unis, chimiste et membre de la Société Philomatique, réfute sur place toute l'argumentation de Priestley sans le convaincre. Comme l'a dit Dumas, « après tant de brillantes découvertes, après l'observation d'une multitude de faits en opposition avec le phlogistique, Priestley est mort phlogisticien et seul de son avis, lui dont les opinions quelques années auparavant faisaient loi en Europe ».

La vie de Priestley fut celle d'un homme que rien ne pouvait faire dévier de la ligne tracée par sa conscience. Il appartenait bien à cette race dont Mme Snowden, la femme du ministre anglais, qui la connaît bien, disait au moment du Congrès de La Haye : « Vous ne connaissez pas les gens du Yorkshire, vous les hacheriez plutôt en morceaux que de leur faire retirer un mot de ce qu'ils ont dit. » C'est sa fougueuse indépendance sans doute qui explique sa résistance à l'adoption des idées nouvelles. Il eût cru manquer à la dignité de sa conscience en semblant céder à une autorité qui était devenue celle des chimistes du monde entier.

L'apport de Priestley à nos connaissances sur les propriétés de la matière gazeuse, sur la production des fluides élastiques, sur l'existence d'individus distincts de l'air et distincts entre eux est unique dans l'histoire de notre Science. Il fut aussi le premier à manipuler facilement et rapidement ces matériaux invisibles considérés encore un siècle auparavant comme insaisissables.

Par là il a révélé aux chimistes non seulement la variété des substances qui peuvent exister à l'état gazeux, mais le rôle important qu'elles jouent dans les réactions chimiques. Le secret de son génie nous le retrouvons dans sa curiosité enthousiaste, dans son énergie inlassable pour la recherche, dans la fertilité et l'ingéniosité de son esprit qui le portent, par les moyens les plus simples, à soumettre la matière gazeuse aux essais les plus variés, dans ses qualités hors pair d'observateur, dans une habileté expérimentale qui lui a permis d'accumuler dans un temps très court découvertes sur découvertes.

Toutes ces qualités il n'a cessé de les mettre en œuvre, incessamment sollicité par ces flammes intérieures, son amour pour la Science et sa foi illimitée dans les possibilités de nouvelles recherches scientifiques.

Il a ainsi apporté à pied d'œuvre les éléments indispensables à l'élaboration du nouvel édifice chimique. L'Académie Royale des Sciences, comme je l'ai déjà dit, avait rendu justice à ses œuvres en lui accordant un de ses huit fauteuils d'associés étrangers et après la disparition de l'Académie Royale la première classe de l'Institut l'élisait à nouveau comme associé étranger.

Dans la séance solennelle du 24 janvier 1805, moins d'un an après sa mort, Cuvier prononçait son éloge en présence de Berthollet, de

Fourcroy, de Laplace, de Monge. Après avoir rappelé qu'il appartenait à la plupart des Académies Scientifiques, il ajoutait : « Cette honorable unanimité prouve d'autant mieux l'irrésistible influence d'un mérite réel, que celui qui en fut l'objet ne mit aucune adresse, aucun aménagement à se la procurer, que sa vie fut toute polémique et qu'il sembla toujours se plaire à combattre les opinions les plus dominantes ».

« A cet instant même, dans un pays en guerre avec le sien, la principale institution de la Nation vient lui payer par mon organe le triste et dernier tribut qu'il doit à tous ses membres et je vois dans cette enceinte plusieurs de ceux qui l'ont combattu joindre en quelque sorte leurs voix à la mienne et mettre par leur généreux concours le comble à son triomphe. »

La Société chimique de France est particulièrement heureuse aujourd'hui de montrer que le jugement des chimistes français ne s'est pas modifié, en portant à l'honneur, en union avec les Sociétés savantes anglaise et américaines, ce glorieux représentant de la Chimie britannique, ce puissant et généreux esprit qui, sans trêve ni repos, combattit toujours pour la défense de la liberté et pour la recherche de la vérité.

CONFIGURATION DES POLYALCOOLS
DÉDUITE DE LEUR INFLUENCE
SUR LE POUVOIR CONDUCTEUR DE L'ACIDE BORIQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le Vendredi 16 juin 1933,

Par M. BÖESEKEN,

Professeur à l'Ecole technique supérieure de Delft.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

Qu'il me soit permis, avant d'aborder mon sujet, d'adresser mes remerciements chaleureux à la Société Chimique de France, qui me permet d'exposer devant elle un aperçu de mes travaux et de ceux de mes élèves. J'assure que je ressens très vivement le grand honneur que m'a fait cette illustre société par cette invitation aimable et honorifique.

Pour sujet de ma conférence j'ai choisi : « La configuration des polyalcools déduite de l'influence exercée par eux sur la conductibilité électrique de l'acide borique ».

§ 1. — Le point de départ de mes recherches a été l'élucidation de la configuration du benzène. Vers 1911 les recherches cristallographiques avaient montré que dans le benzène une configuration non planaire est possible.

Cette configuration me paraissant très invraisemblable, pour cet hydrocarbure et ses dérivés à l'état liquide ou en solution, j'ai cherché à trouver une méthode pour faire connaître la situation des six atomes de carbone et celle des groupes liés directement au noyau benzénique.

Dans ce but j'ai choisi l'augmentation de la conductibilité électrique de l'acide borique sous l'influence des dérivés polyhydroxylés.

Depuis longtemps déjà on connaissait l'augmentation de l'acidité de cet acide très faible. En ajoutant le glycérol ou le mannitol en excès à une solution de cet acide, on peut le titrer exactement avec la phtaléine du phénol comme indicateur.

Il y a plus de quarante ans que Magnanini dans le laboratoire de Wilhelm Ostwald a montré qu'il faut attribuer la cause de cette action acidifiante à la formation de combinaisons facilement dissociables.

En poursuivant ces recherches, j'ai trouvé que tous les dérivés ortho dihydroxylés du benzène et du naphtalène causaient une augmentation très prononcée de la conductivité, tandis que tous les polyphénols méta et para ne montraient qu'une faible diminution (1).

TABLEAU I.

Substance	C	Δ
Pyrocatéchol	0,5 m.	+ 508
Pyrogallol	—	+ 572
Hydroxy hydroquinol	—	+ 322
Dinitropyrocatéchol	1/256	+ 122
Dihydroxynaphtalène 1.2	1/32	+ 65
— 2.3	1/200	+ 17
Acide protocatéchique	1/32	+ 60
— gallique	—	+ 28
Ether-méthylique de l'ac. gallique	—	+ 212
Tanin (noix de galle)	1/213	+ 230
Tous les diols ou triols, méta et para		nég.

Si l'on admet que l'anneau du benzène est une surface plane, et que les groupes hydroxylés sont fixés dans le plan de l'anneau, il est clair qu'il n'y a que les dérivés ortho-dihydroxylés qui puissent former aisément avec l'acide borique une combinaison annulaire à cinq atomes du type :

O
B—
O

tandis qu'elle est impossible dans les polyphénols méta et para.

Le succès obtenu nous a amenés à étendre ces recherches à un grand nombre d'alcools polyatomiques, α-hydroxyacides, de glycols cycliques, de sucres, etc., pour examiner si la valeur de l'augmentation de la conductibilité pouvait nous renseigner sur la situation des groupes hydroxyles dans l'espace.

Pour obtenir des données comparables, nous avons mesuré la conductibilité presque toujours à 25°, dans une solution qui contenait une demi-molécule d'acide borique par litre en présence de quantités différentes des dérivés hydroxylés dépendant de leur solubilité. Nous nous sommes servis du pont de Wheastone, d'un rhéostat ordinaire et d'un récipient d'Ostwald.

Dans ce qui suit, j'entends toujours par conductibilité, la conductibilité spécifique exprimée en unités Kohlrausch-Holborn $\times 10^6$ et dans les tableaux, Δ signifie la différence entre la conductibilité observée pour le mélange : substance + demi-mol. BO^3H^3 et la somme des conductibilités de la substance et d'une solution demi-molaire de l'acide borique, mesurée séparément. C'est donc l'augmentation de l'acidité.

Je commence par réunir les observations sur les α-glycols aliphatiques à chaîne ouverte dans le tableau II. Il est clair que ces

(1) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1913, t. 46, p. 2612.

alcools n'augmentent pas ou à peine la conductibilité de l'acide borique.

TABLEAU II.

Substance	C	Δ
Ethylèneglycol	0,5 m.	nég.
α-Méthylglycérol	—	—
Propanediol 1.2	—	—
— 1.3	—	—
i-Butanediol 2.3	—	—
r- — 2.3	—	—
Butanediol 1.4	—	—
α-Phénylglycérol	1/200	—
Divinylglycol	0,5 m.	0
Pinacone	0,125	0
α-Chlorhydrine	0,5	+ 5,5

TABLEAU III.

Substance	C	Δ
Ethylèneglycol	0,5 m.	nég.
Glycérol	—	+ 11
i-Eryhtritol	—	+ 64
Pentérythritol	—	+ 72
Mannitol	—	+ 685
Dulcitol	—	+ 717
Sorbitol	—	+ 794

A première vue ce fait paraît peu engageant ; mais, vu le résultat positif avec les ortho-diphénols, je concluais, qu'en solution aqueuse diluée, ces alcools ne forment pas une combinaison avec l'acide borique parce que les groupes hydroxyle se repoussent et de ce fait se trouvent placés défavorablement.

Cette conception a été pour ainsi dire le fil rouge qui traverse et unit toutes mes recherches.

Elle n'est cependant pas nouvelle, mais une confirmation expérimentale n'était pas donnée.

Très récemment les recherches purement physiques de Debye, de Mark et Wierl sur l'interférence des rayons X et des rayons cathodiques passant par les vapeurs de substances organiques nous ont fourni les preuves expérimentales de la répulsion réciproque des atomes de chlore.

Les distances des atomes de chlore dans quelques dérivés chlorés de l'éthylène et de l'éthane sont :

H, Cl, C, C, H, Cl — 3,6 Å

H, Cl, C, C, Cl, H — 1,34 Å — 4,1 Å

Cl, H^2C, CH^2, Cl — 1,54 Å — 4,1 Å

La conformité des valeurs chez le traus dichloroéthylène-1.2 et de dichloréthane-1.2 en tenant compte des distances inégales entre les atomes de carbone 1,34 Å et 1,54 Å montre que les atomes de chlore dans le dichloréthane sont situés en trans, ce qu'on peut expliquer par leur répulsion réciproqne.

§ 2. — Pour vérifier cette supposition pour les groupes hydroxyie, j'ai d'abord examiné les polyalcools avec plusieurs groupes hydroxyles vicinaux. Alors la situation de ces groupes doit être plus favorable à cause de la même répulsion réciproque et la chance de former une combinaison avec l'ac. borique doit augmenter avec le nombre des groupes hydroxyle.

Le tableau III donne une affirmation très convainquante de cette déduction.

§ 3. — Une autre preuve de l'hypothèse de la répulsion réciproque

des groupes hydroxyle a été donnée par nous en examinant les glycols cycliques à cinq atomes. Si nous admettons que l'anneau à cinq atomes soit assez rigide, les groupes hydroxyle dans les cis-diols sont dans une situation plus favorable que dans les isomères trans. En effet, les cis-diols exercent une action positive très prononcée sur la conductibilité; les trans-diols n'ont qu'une action faiblement négative (tableau IV). (Thèse de Chr. van Loon et Chr. J. Maan, 1919 et 1928.)

TABLEAU IV.

Subtance	C	Δ
Cis-cyclopentanediol 1.2	0.5 m.	+ 149
Trans- — —	0,53	— 8
Cis-hydrindanediol 1.2	1/7	+ 63.2
Trans- — —	1/20	— 0,8
Méthyl-1-cis-cyclopentanediol 1.2	0.5	+ 114
1-trans- — —	—	— 8
Phényl-1-cis-cyclopentanediol 1.2	1/40	+ 0,2
d. l. Méthyltartrimide	0.2	— 3.1
d. —	—	— 9.1
Anti-éthyltartrimide	—	+ 702
α-Mannitane	—	+ 776

Nous voyons de plus que cette action est indépendante du caractère des atomes; nous pouvons substituer un atome d'oxygène ou d'azote à un des atomes C de l'anneau, sans que l'effet général soit changé; une indication que les conditions stériques de l'anneau ne sont pas modifiées.

Maintenant que, grâce aux recherches de Debye, de Mark et de Wierl, Mecke et autres, nous connaissons assez exactement les distances réelles entre les atomes, ce résultat n'est point étonnant.

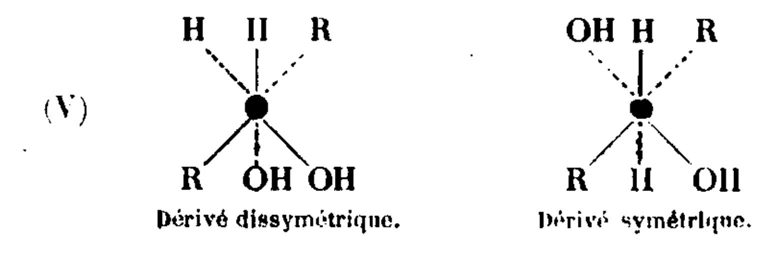
Il va sans dire, que les premiers résultats obtenus avec les ortho-diphénols (tableau I) qui donnent tous des augmentations très considérables, est aussi une preuve très importante de notre hypothèse.

§ 4. — L'hypothèse de la répulsion réciproque ne pourrait être vraie, si elle se bornait à l'action des groupes hydroxyle. Si la molécule contient des groupes négatifs plus chargés, on peut s'attendre à ce que ces groupes se repousseront avec plus de force que les groupes hydroxyle.

L'application de la méthode à l'acide borique par M. J. Coops sur les acides tartriques et leurs dérivés et par M. Hermans (Thèses de MM. J. Coops et de P. H. Hermans, Delft, 1924) sur les hydrobenzoïnes, nous a fourni les données expérimentales pour vérifier aussi cette conséquence.

Ils ont constaté que les molécules dissymétriques augmentent la conductibilité et que les isomères symétriques ne le font pas.

Si nous négligeons l'action des groupes hydroxyle, nous pouvons



Dérivé dissymétrique. Dérivé symétrique.

représenter les dérivés tartriques et les hydrobenzoïnes par les symboles V : (projection perpendiculaire sur l'axe des carbones centraux)

On voit aisément, que, dans les molécules dissymétriques, les groupes hydroxyle prennent une place plus rapprochée l'une de l'autre, que dans les isomères symétriques.

Le tableau II donne un aperçu des mesures.

TABLEAU VI.

Substance	C	Δ
α-éther diméthylique de l'ac.*d*-tartrique ..	0,2 m.	+ 10.9
— diéthylique — — ..	—	+ 9,7
— di.*n*-propylique — — ..	—	+ 7,0
Les trois éthers correspondants de l'ac. méso-tartrique	—	nég.
r-hydrobenzoine	1/7 mol.	+ 10
i- —	en alcool de 72 0/0	— 1

Quant aux acides tartriques eux-mêmes, l'action sur l'acide borique en est beaucoup plus grande. Toutefois l'augmentation de l'acide dissymétrique surpasse de beaucoup celle de l'acide méso-tartrique. Nous y reviendrons ci-dessous.

§ 6. — Si nous avons affaire à des glycols se transformant en solution aqueuse en isomères dont les groupes hydroxyle sont plus ou moins avantageusement situés, ce processus doit se manifester par le changement en sens positif ou négatif de Δ.

Les isomères α et β des sucres réducteurs sont de tels isomères, et l'on pourrait par conséquent s'attendre à ce que la modification du sucre, dans laquelle les groupes hydroxyle, attachés au premier et au second atome de carbone sont dirigés du même côté du plan de l'anneau furanique ou pyranique, produirait une augmentation plus forte de la conductibilité de l'acide borique que son isomère, et que pendant la mutarotation, les valeurs de cette augmentation tendraient vers la même valeur finale, et que ce processus se développerait avec la même vitesse que la mutarotation elle-même.

Le tableau VII nous expose les résultats des mesures de MM. Couvert et Verschuur (p. 1337).

Quoique la mutarotation ne soit donc pas une simple réaction réversible, les mesures ne laissent aucun doute que dans les sucres α les groupes hydroxyle sont placés plus favorablement que dans leurs isomères, et qu'on peut admettre qu'il faut l'attribuer à la situation du groupe OH lié au C_1 par rapport à la place du groupe OH à l'atome C_2.

Les sucres α avec tous leurs dérivés : polysaccharides, glucosides, éthers, etc., peuvent donc être nommés les saccharides-cis, leurs isomères les saccharides trans.

Par l'élucidation de la structure des α et β saccharides, la grande différence entre les propriétés physiques de la cellulose d'une part, de l'amidon de l'autre, est aussi expliquée.

Quoique ces substances soient toutes deux construites de tronçons glucoses liés l'un à l'autre par un atome d'oxygène entre les

Tableau VII.

Substance	C	Constante de la mutarotation $K + K_1 = 1/t \log. \frac{r_a - r_x}{r_t + r_\infty}$	Constante du changement de Δ $K' + K'_1 = 1/t \log. \frac{\Delta_0 - \Delta_x}{\Delta_t - \Delta_x}$	↓ Δ diminue ↑ Δ monte
α-glucose...	0,5 m. + 0,5 m. BO^3M^3	0,0100	0,0091	↓
β- — ...	— — —	0,0105	0,023 ⟶ 0,107	↑
-mannose ..	— — —	0,0309	0,0314	↑
α-galactose .	— — —	0,013	0,013	↓
β- — .	— — —	0,013	irréguliérement	↑
β-fructose ...	0,1 m. + 0,1 m. —	0,156	0,168	↑
α-xylose	0.5 m. + 0,5 m. —	0,034	0,035	↓
α-arabinose .	— — —	0.058	0,056	↓

Les irrégularités du β-glucose et β-galactose ont été retrouvées par Biilmann dans ses recherches sur les changements de volume etc. pendant la mutarotation.

Pendant la mutorotation du α ⟶ β, les Δ diminuent, tandis qu'ils montent avec le processus en sens contraire β ⟶ α.

atomes 1 et 4, la molécule de la cellulose, étant un polyglucoside β doit être filiforme, tandis que la molécule de l'amidon, un α-polyglucoside doit être arrondi.

§ 6. — Revenons maintenant aux diols cycliques. Nous avons vu que les cis-cyclopentane-diols-1.2 augmentent la conductibilité de l'acide borique, et que les trans- n'ont aucune action.

M. Chr. v. Loon a appliqué une nouvelle méthode, dans le but de confirmer la situation des deux groupes hydroxyle vis-à-vis du plan *pentatomique* dans les cyclopentanediols-1.2 et les hydrindène-diols-1.2 en se basant sur les recherches de E. Fischer, qui a employé de l'acétone (et du benzaldéhyde) pour la préparation de composés cycliques à partir de polyalcools et de sucres.

Et en effet, les cis-diols donnèrent quantitativement les composés attendus, tandis que les trans-diols ne subirent aucun changement.

Les cyclohexane-diols-1.2 se comportaient cependant d'une manière inattendue vis-à-vis de l'acide borique : ni le transcyclohexane-diol, ni le cis-cyclohexane-diol n'augmentaient la conductibilité électrique. Dans les deux isomères les groupes hydroxyle sont donc situés défavorablement.

C'est pourquoi nous avons étendu nos recherches aux méthyl-1- et aux phénylcyclohexane-diols-1.2, aux tétrahydronaphtalène-diols-1.2 et 2.3 et aux cycloheptane-diols.

Il se montrait que presque tous les cis-diols-1.2 cycliques à six atomes (pas plus que les isomères trans) n'exercent une influence positive sur la conductibilité de l'acide borique (à l'exception des cis-tétrahydronaphtalène-diols-1.2 ; l'augmentation est cependant

très faible), tandis qu'ils donnent aisément un acétal cyclique avec de l'acétone.

Les cycloheptane-diols cis et trans donnèrent tous les deux le dérivé de condensation avec de l'acétone ; et tous les deux ils provoquèrent une augmentation notable de la conductibilité de l'acide borique.

TABLEAU VIII.

Substance	C	Δ	Acétal cyclique avec CH^3COCH^3
Cis-cyclopentanediol-1.2.	0.5 m.	+ 149	+
Trans- —	—	nég.	—
Cis-cyclohexanediol-1.2	—	—	+
Trans- —	—	—	—
Cis-tétrahydronaphtalènediol-1.2......	0,09	+ 7	+
Trans- — —	—	nég.	—
Cis-tétrahydronaphtalènediol-2.3......	0,05	0	+
Trans- — —	—	nég.	—
Cis-méthylcyclohexanediol-1.2	0.5	—	+
Trans- — —	—	—	—
Cis-phényl cyclohexanediol-1.2.	0.025	—	?
Cis-cycloheptanediol-1.2..............	0.05	+ 138	
Trans- — —	—	+ 49	

Ces observations démontrent la souplesse des anneaux à plus de cinq atomes ; les atomes de carbone ne peuvent pas se trouver toujours dans le même plan, car alors les cis-cyclohexane-diols-1.2 auraient une action prononcée sur la conductibilité de l'acide borique, et le trans-cycloheptane-diol-1.2 serait indifférent envers cet acide et envers l'acétone.

Nous pouvons faire un pas de plus et préciser la structure de ces molécules dans l'espace.

Les *cis-cyclopentane-diols-1.2* donnent aisément les boro complexes et les produits de condensation avec de l'acétone, les trans-diols sont indifférents. D'accord avec la théorie de v. Baeyer, nous pouvons admettre, que les cinq atomes de carbone se trouvent presque toujours dans le même plan ; alors la plupart du temps, les groupes dirigés du même côté de l'anneau sont situés favorablement ; les groupes trans ont toujours une situation défavorable, les molécules sont plus ou moins rigides, comme les composés aromatiques.

Les *cis-cyclohexane-diols-1.2* étant indifférents envers l'acide borique, montrent que les groupes hydroxyles viennent très rarement dans le même plan avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés.

La formation facile d'une combinaison acétonique indique cependant que cette situation favorable est atteinte de temps en temps. Il faut donc admettre que les atomes de l'anneau sont mobiles et qu'ils sont toujours en mouvement. Se basant sur l'hypothèse de van't Hoff, qui dit que les affinités du carbone font des angles constants d'environ 109,5 degrés, Sachse a calculé, que les six atomes de carbone de l'anneau hexatomique ne peuvent pas demeurer dans le même plan, sans qu'il y ait une certaine tension. Celle-ci les force à occuper deux positions, dont l'une est plus mobile que l'autre.

A l'aide des modèles de Kékulé, on peut se convaincre que les groupes cis, liés aux atomes de carbone en introduisant l'hypothèse de la répulsion réciproque, peuvent se placer très désavangeusement ; mais, d'autre part, à cause de la mobilité, ils peuvent se placer de temps en temps dans le même plan. A ce moment la molécule se trouve dans une situation où elle peut se lier à l'acétone, et de plus, elle est alors symétrique.

Les lois de la symétrie exigent — les cis-diols ne pouvant être scindés en molécules optiquement actives — que cette structure de la molécule se présente à plusieurs reprises dans un temps restreint.

Les mouvements des molécules doivent donc avoir un caractère vibratoire.

Les groupes trans n'atteignent jamais le même plan. Ils ne peuvent donc pas donner une combinaison avec de l'acétone; les molécules restent toujours dissymétriques.

Appliquons ces considérations aux cycloheptanes à l'aide des modèles de Kékulé. Maintenant la souplesse de l'anneau est encore plus grande que dans l'anneau hexatomique. Le trans-diol, aussi bien que le cis-diol, peuvent occuper ici une position, dans laquelle les groupes hydroxyle sont situés dans, ou presque, dans un même plan.

Il est remarquable, que, malgré la répulsion réciproque des groupes OH, cette position soit apparemment privilégiée, mais on peut se convaincre, que cette position est très équilibrée. Toutefois, cette action positive du trans-diol sur la conductibilité de l'acide borique et l'obtention de la combinaison acétonique sont d'une grande importance pour la conception de la mobilité des atomes de carbone de l'anneau heptatomique.

Ces recherches en procuraient les premières preuves expérimentales, qui ont été confirmées plus tard par les beaux travaux de W. Hückel sur les décalènes isomères.

La méthode de l'acétone a été beaucoup approfondie par l'étude élaborée de M. Hermans sur les équilibres :

$$\text{Acétone} + \text{diol} \rightleftarrows \text{combinaison acétonique} + \text{eau} ; \text{ d'où}$$

$$K = \frac{C_{\text{comb.}} \cdot C_{H_2O}}{C_{\text{acétone}} \cdot C_{\text{diol}}}$$

Elle nous a appris qu'au cas où ces glycols avaient une composition voisine, la constante de cet équilibre nous donne une mesure de l'affinité du glycol pour l'acétone, ce qu'on peut attribuer à des conditions stériques. Elle augmente à mesure que les groupes hydroxyle sont plus voisins.

C'est ainsi qu'il a trouvé, que dans l'hydrobenzoïne asymétrique $K_{25} = 5{,}6$; tandis que dans l'hydrobenzoïne symétrique $K_{25} = 0{,}44$. Dans le premier les groupes hydroxyles sont très voisins, dans son Isomère ils sont très éloignés l'un de l'autre, ce qu'on peut prévoir si l'on admet que les groupes phényle se repoussent avec beaucoup plus de force que les groupes hydroxyle.

Nous donnerons ci-dessous les constantes de cet équilibre avec

quelques diols, en les comparant en même temps avec l'augmentation de la conductibilité d'une solution 0,5 mol. de BO^3H^3 :

TABLEAU IX.

Substance	C	$K_{10°}$	Δ_{25}
Glycol-éthylénique	0,5 m.	0,14	nég.
Propanediol-1.2	—	0,44	—
— 1.3	—	0,026	—
Glycérol	—	0,74	+ 11,9
Cis-cyclopentanediol-1.2	—	10,0	+ 14,9
Trans- — —	—	0,00	nég.
Cis-cyclohexanediol-1.2	—	0,16	—
Trans- — —	—	0,00	—
Cis-hydrindènediol-1.2	1/7	10,7	+ 63

En effet, une comparaison de ces constantes avec l'augmentation de la conductibilité montre qu'elles vont pour ainsi dire de pair.

La constante très élevée du cis-cyclopentanediol indique la situation très favorable des groupes hydroxyle.

La constante du cis-cyclohexanediol-1.2 est au contraire très basse. Il est évident que la position des groupes hydroxyle est presque aussi désavantageuse que dans le glycol éthylénique.

Ces chiffres sont en harmonie avec l'hypothèse des molécules mobiles ; ils donnent aussi la preuve que le trans-cyclohexanediol-1.2 ne se lie pas à l'acétone. Très remarquable est le chiffre obtenu avec le propanediol-1.3 ; il fait voir que les hydroxyles du β-glycol saturé et à chaîne ouverte se trouvent très rarement dans une position favorable.

On ne saurait l'expliquer par l'instabilité d'un anneau à six atomes de l'acétate, car les anneaux à six atomes ne sont pas moins stables que ceux à cinq atomes. Peut-être que le mouvement compliqué que les groupes hydroxyle-1.3 doivent exécuter. en est la cause.

Très remarquables aussi sont les chiffres de la constante et de l'augmentation de la conductibilité obtenus avec les tétrahydronaphtalène-diols-1.2 et 2.3 surtout si on les compare avec les données des cyclopentanediols et cyclohexanediols :

TABLEAU X.

Substance	K_{10}	Δ	C
Cis-cyclopentanediol-1.2	10,0 m.	— 15	sur 1/20 m.
Cis-hydrindènediol-1.2	10,7	+ 20	
Cis-tétrahydronaphtalenediol-1.2	6,5	+ 2	
— —	3,3	± 0	
Cis-cyclohexanediol-1.2	0,16	— 6,2	

Bien qu'il s'agisse d'un anneau hexatomique, la situation des groupes hydroxyle est évidemment plus avantageuse que dans le cyclohexanediol-1.2 simple.

Ce n'est cependant pas étonnant parce que deux atomes de l'anneau sont communs avec l'anneau benzénique qui, par sa rigidité, doit amoindrir fortement la mobilité de l'anneau saturé.

Et, comme on le pouvait attendre, cette action enrayante est plus grande dans le 1.2 que dans le 2.3-diol. Même dans l'hydrin-

dène-diol-1.2 qui est déjà assez rigide, nous apercevons cette influence de l'anneau benzénique.

La grande influence des ortho-diphénols sur la conductibilité électrique de l'acide borique, faisait prévoir que l'acétone donnerait aisément des éthers cycliques avec le pyrocatéchol, etc., du moins en présence de catalyseurs comme l'acide sulfurique.

Les tentatives pour les préparer ont été cependant toujours infructueuses. Ce résultat était très inattendu. Car, même si l'on admet que la situation des groupes hydroxyle soit très désavantageuse pour se condenser avec l'acétone, on opère avec un excès si formidable, que l'équilibre :

$$\text{Pyrocatéchol} + \text{acétone} \rightleftarrows \text{éther cyclique} + H^2O$$

doit être déplacé à droite.

On pourrait supposer que le caractère phénolique des groupes hydroxyle empêche la formation de ces acétals ; mais l'existence d'un nombre de formais cycliques comme saffrole, pipéronal, etc., substances stables prouve que cela ne peut pas être le cas.

M. Slooff a trouvé qu'il faut attribuer la cause de l'insuccès au choix du catalyseur. En prenant le pentoxyde de phosphore, il a réussi à obtenir les acétals cycliques du pyrocatéchol avec une grande diversité de cétones et d'aldéhydes et souvent avec des rendements très satisfaisants. Avec cette synthèse un nouveau chapitre de la chimie aromatique est ouvert.

§ 8. — Grâce aux recherches de Magninini, l'influence positive que les *α-hydroxyacides* exercent sur la conductibilité électrique de l'acide borique est connue.

Nous avons poursuivi ces recherches et avons trouvé que tous les *α-hydroxyacides* à chaîne ouverte ont une action très prononcée.

Ils se comportent donc tout autrement que les α-glycols avec lesquels on peut les comparer. C'est pourquoi j'ai admis que le groupe COOH dans les solutions aqueuses, doit être envisagé comme hydraté, $C(OH)^3$; deux groupes hydroxyle se trouvent alors toujours dans une position favorable vis-à-vis de l'acide borique.

Cependant, en comparant les chiffres obtenus avec une série d'acides α-hydroxylés, il y a de très grandes différences, qui n'ont cependant rien affaire aux constantes de la dissociation électrique de ces acides (tableau XI) ; mais qui se rapportent au nombre de groupes alcoyle ou aryle liés à l'atome de carbone α.

TABLEAU XI.

Subtance	C	$K \cdot 10^4$	Δ
$CH^2OHCOOH$	1,64	1,34	130
$CH^3CHOHCOOH$	—	1,38	470
$C^6H^5CH^2CHOHCOOH$	—	1,89	505
$CH^2OHCHOHCOOH$	—	2,08	505
$C^6H^{11}CHOHCOOH$	—	1,55	600
$C^6H^3(CH^3)^2CHOHCOOH$	—	2,13	487
$C^2H^5CHOHCOOH$	—	[illegible],3	356
$COOHCH^2CHOHCOOH$	—	3,78	330
$(CH^3)^2COHCOOH$	—	1,07	1300
$CH^3C^2H^5COHCOOH$	—	1,24	1630
$(C^6H^5)^2COHCOOH$	( )	9,0	1300
$(COOHCH^2)^2COHCOOH$	—	8,5	1185

Si nous choisissons une concentration d'environ 1/64 mol. l'augmentation de la conductibilité de l'acide glycolique simple est de 130 unités K. H. Pour les acides glycoliques monosubstitués, elle est située entre 470 et 600, et pour les acides glycoliques disubstitués, elle est encore beaucoup plus élevée.

La cause générale de l'augmentation est la formation plus ou moins facile d'acides complexes très forts. Il faut donc admettre, conformément au point de vue que j'ai toujours occupé, que ces différences doivent être expliquées par un facteur stérique, indépendant de la nature du diol. La valeur de l'augmentation est réellement une mesure de la probabilité de la formation de ces complexes. Cette probabilité à son tour est directement liée à la situation de deux groupes hydroxyle dans l'espace.

Des observations sur les trois catégories d'acides α-hydroxylés, il résulte que, dans l'acide glycolique simple, les groupes OH et COOH sont situés moins avantageusement que dans les acides glycoliques monosubstitués, et dans ceux-ci moins avantageusement que dans les acides disubstitués.

Etant données les recherches de Debye sur l'interférence des rayons X monochromatiques par les dérivés chlorés du méthane, et celles de Mark et Wierl sur les phénomènes observés en laissant passer des électrons de vitesse modérée par les vapeurs de substances différentes, il s'ensuit que, dans le tétrachlorure de carbone, les atomes de chlore sont plus rapprochés l'un de l'autre que dans le chloroforme, et ceux-ci plus rapprochés que dans le chlorure de méthylène.

Ce résultat peut s'expliquer si l'on admet que les atomes de chlore se repoussent et que les atomes d'hydrogène dans le chloroforme et le dichlorure de carbone occupent moins de place que les atomes de chlore.

Nous supposons que dans les acides glycoliques, les groupes hydroxyle et carboxyle se repoussent au même titre que les atomes de chlore dans les dérivés chlorés du méthane. Alors, par suite de l'espace différent occupé par les deux atomes d'hydrogène dans l'acide glycolique simple, par le groupe R et l'atome d'hydrogène dans l'acide glycolique monosubstitué, et par les deux groupes R et R_1 dans les acides glycoliques disubstitués, la distance des groupes OH et COOH diminue, en allant de l'acide simple à l'acide monosubstitué, et de celui-ci à l'acide bisubstitué. L'angle devient alors de plus en plus avantageux pour capter l'acide borique et Δ doit monter.

Avec ces données entre les mains, nous avons de nouveau attaqué le problème de la tension des systèmes annulaires c.-à d. par la recherche de l'action de l'acide borique sur la conductibilité électrique des *α-hydroxy-acides-1.1-cycliques*. Ces acides-ci pouvant être comparés aux acides α-hydroxylés *bisubstitués*, quelle sera donc dans ce cas l'influence de l'anneau ? Tout dépendra des particularités que pourrait présenter l'anneau et qui seraient capables d'écarter ou de rapprocher les groupes OH et COOH.

Si nous nous basons sur l'hypothèse de v. Baeyer, que toutes les substances annulaires forment des surfaces planes, et que l'angle

entre les affinités des atomes de l'anneau ne peut rester égal à 109°28', et provoque par conséquent une tension qu'on peut négliger dans les cyclopentanes, l'acide *cyclopentane-hydroxycarbonique-1.1* seul aura les propriétés des acides à chaîne ouverte et devra se ranger parmi les acides hydroxylés bisubstitués de ce genre.

Si au contraire les anneaux à plus de cinq atomes n'ont pas de tension, et les preuves de cette manière de voir se multiplient de jour en jour, on peut prévoir que les acides cyclopentane-, cyclohexane-, cycloheptane-hydroxy-carboniques se comportent entre eux de la même manière, car ils ont deux groupes CH^2 liés aux atomes de carbone portant les groupes OH et COOH, et ils sont presque aussi mobiles que les α-hydroxy-acides bisubstitués à chaîne ouverte, de sorte que la valeur de l'augmentation ne différera guère de celle de ces acides.

Dans les acides *cyclobutane-* et *cyclopropanehydroxy-carbonique-1.1*, il y a certainement une tension annulaire.

On ne saurait prédire la valeur de l'augmentation de la conductibilité sans introduire une nouvelle hypothèse. L'idée d'Ingold, que les groupes liés aux atomes de l'anneau s'écartent pour compenser cette tension n'est pas invraisemblable; alors l'angle entre les affinités dans le système : $>C<^{OH}_{COOH}$ augmente en allant de l'acide cyclopentanehydroxycarbonique-1.1 à l'acide cyclobutanehydroxycarbonique-1.1, puis à l'acide cyclopropanehydroxycarbonique. Il devient donc de plus en plus défavorable pour capter l'acide borique.

Pour vérifier ce raisonnement nous avons examiné l'influence de l'acide borique sur la conductibilité des acides cycliques nommés ci-dessus, et nous en avons réuni les résultats dans le tableau XII ci-contre :

TABLEAU XII.

Substance	Dilution	$K_{25°} \times 10^4$	Δ
Ac. cycloheptanehydroxy-carb.-1.1.	64	0,92	1430
— — hexane — —	—	0,77	1380
— — pentane — —	—	0,77	1400
— — butane — —	— (Extrapolation)	± 1,1 ?	± 200
— — propane — —	—	0,46	104
— diméthylglycolique	—	1,07	1330
— méthyléthyl glycolique	—	1,24	1630

Nous voyons que, en effet, l'influence des acides cycliques avec 5, 6 et 7 atomes est presque égale et du même ordre de grandeur que celle des acides glycoliques bisubstitués. Par contre l'influence sur les acides cycliques avec 4 et 3 atomes diminue graduellement comme nous l'avions supposé.

§ 9. — Nous n'avons pas constaté d'influence positive sur la conductibilité de l'acide borique dans les acides β-hydroxylés du type $RCHOHCH^2COOH$, la probabilité de formation de complexe est apparemment beaucoup moindre pour eux que pour les acides α-hydroxylés ; ce qui est sans doute en rapport avec la probabilité beaucoup moindre que les groupe hydroxyle et carboxyle se

trouvent placés dans une situation favorable, pour être saisis simultanément par l'acide borique. Rappelons à ce propos la constante très petite de l'équilibre acétonique du propanediol-1.3.

Nous avons pu transformer les acides β-hydroxylés à chaîne ouverte en *chloralides* combinaisons cycliques avec le chloral, ce qui prouve qu'ils sont capables de former un anneau de six atomes :

```
        O
        ‖
        C    O
  H²C <        > C < H
                     CCl³
        CH   O
        R
```

Si la mobilité des groupes OH et COOH est considérablement amoindrie et qu'en même temps ces groupes sont retenus dans une position favorable, on peut s'attendre à ce que les acides β-hydroxylés forment aussi avec l'acide borique des combinaisons, qui se manifestent par une augmentation de la conductibilité électrique.

Ces combinaisons semblent exister à un degré prononcé dans les orthoxy-acides aromatiques, ainsi que le tableau XIII le montre clairement :

TABLEAU XIII.

Substance	$K_{25} \times 10^4$	C	Δ
Ac. salicylique	10,0	1/64 m.	1264
$C^6H^3COOH(OH)^2$ 1.2.4	4,5	—	1500
— 1.2.5	12,6	—	1100
$R.R^2COHCOOH$	—	—	1200-1600
$C^6H^4COOH(OH)$ 1.3			nég.
— 1.4			—

Les valeurs très élevées que nous avons trouvées pour les orthoxy-acides et qui correspondent à la formation facile d'un acide complexe borique, donnent une confirmation illustrative de l'hypothèse que l'anneau benzénique est une surface rigide, qui force dans le même plan les groupes qui y sont fixés.

On peut se demander si le caractère aromatique de ces combinaisons a une signification spécifique plutôt que stérique au point de vue des résultats obtenus.

C'est en réponse à cette question que nos recherches se sont étendues aux oxyacides-1.2 du cyclopentane, du méthylcyclopentane-1.2 et aux acides bornéolcarboniques-2.3.

Si l'augmentation de la conductibilité est causée par des conditions purement stériques, on peut supposer que les isomères cis de ces acides alicycliques, bien qu'il s'agisse de β-oxyacides, augmenteront la conductibilité électrique de l'acide borique, et que cette augmentation sera la meilleure méthode pour les distinguer des isomères trans qui ne le feront pas :

TABLEAU XIV.

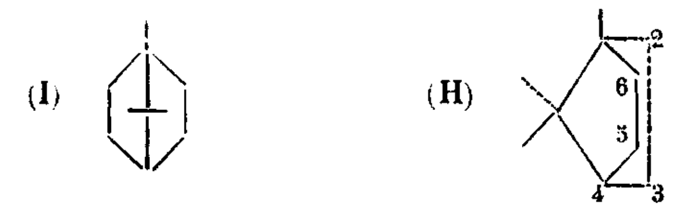
Substance	P. de f.	C	Δ	$K_{25} \times 10^4$
Cis-cyclopentanehydroxycarbonique 1.2. .	—	1/60 m.	+ 100	
Ac. trans.	—	—	nég.	
— cis(méthyl)	—	—	+ 90	
— trans	—	—	nég.	
— cis-bornéol carbonique 2.3	102	1/64	+ 530	0,33
— trans — —	175	—	nég.	0,023
— salicylique		—	+ 1264	

Ces chiffres sont très intéressants ; ils nous donnent une idée nette de la situation des atomes et des groupes dans ces dérivés du cyclopentane.

Commençons par analyser la valeur obtenue avec l'acide cis-bornéol-carbonique-2.3.

Les dérivés du camphane, parmi lesquels il faut ranger cet acide, ont un anneau à six atomes, qui est divisé en deux anneaux à cinq atomes par un groupe isopropyle.

Il est impossible que la projection de la formule plane (I) :



en donne une image exacte. Les angles des affinités du carbone tendront vers la valeur de 109°,28′ ; comme les anneaux pentatomiques vont tendre à se développer autant que possible dans *un* plan, alors que l'anneau *à six atomes est mobile et pliable*, ceci ne saurait être réalisé que dans un développement spatial, que nous figurons par le symbole II.

Les deux anneaux pentatomiques ont *trois* atomes de carbone communs, ils ne peuvent donc, en aucun cas, *se trouver dans un même plan*, mais par suite de la mobilité hexatomique, ils pourront se rapprocher de cette situation. L'angle entre les directions de l'affinité 1.2 et 1.6 sera certainement inférieur à 109°,28′.

Par ces conditions, qui s'opposent l'une à l'autre, il existera dans les dérivés du camphane une tension qui maintiendra à leur place, les groupes hydroxyle et carboxyle. Cette situation est dans l'isomère cis relativement très avantageuse ; car l'augmentation de la conductibilité électrique d'une solution d'acide borique est très considérable.

Le fait d'ailleurs que deux anneaux pentatomiques peuvent avoir trois atomes communs montre qu'un anneau pentatomique ne peut pas être absolument rigide ; les atomes peuvent se déplacer un peu l'un vis-à-vis de l'autre.

Par suite de la répulsion réciproque que nous avons admise aussi dans les autres hydroxyacides, les groupes OH et COOH prendront, dans les cis-cyclopentane-hydroxyacides-1.2, une situation moins avantageuse que dans l'acide cis-bornéol-hydroxycarbonique-2.3.

Les Δ′, des acides cis-cyclopentane- et cis-méthylcyclopentane-

hydroxy-carbonique-1.2 sont beaucoup plus basses. Eu effet, elles n'atteignent pas le quarantième (calc. pour les mêmes concentrations) de celle trouvée pour l'acide *cis*-bornéol-hydroxycarbonique.

Les acides *trans*-cyclopentanehydroxycarboniques n'augmentent pas la conductibilité de l'acide carbonique; ils ne forment pas non plus une combinaison cyclique avec de l'acétone.

Les acétals acétoniques des acides *cis* ont été facilement obtenus. On peut les distiller à pression réduite sans décomposition. Nous en avons profité pour séparer les isomères *cis* et *trans*; les acétals pouvant être saponifiés par de l'eau distillée sans catalyseur, l'acide *cis* est régénéré facilement.

§ 10. — Les phénomènes que nous avons observés dans l'action des polyols, d'une part sur la conductibilité électrique de l'acide borique, de l'autre sur la formation d'acétals cycliques avec de l'acétone, nous ont procuré, comme nous venons de l'exposer, des données quasi précises sur l'équilibre des molécules dans l'espace, tant au point de vue statique que dynamique.

Ces dernières années nos travaux ont obtenu un soutien solide et remarquable par les recherches de B. Englund. Cet auteur a examiné l'influence des polyols sur la solubilité de l'acide arséno-acétique dans l'acide acétique, et a obtenu des résultats, qui, dans leurs grandes lignes, correspondent avec ce que nous avons trouvé.

L'acide arséno-acétique $(HO)^2AsOCH^2COOH$, est très peu soluble dans l'acide acétique glacial; mais en introduisant des glycols, la solubilité augmente, parce que les combinaisons de ceux-ci avec l'acide arséno-acétique sont beaucoup plus solubles.

En admettant que ces combinaisons se dissocient plus ou moins dans le dissolvant, on peut en déduire que l'augmentation de la solubilité est une mesure de leur formation plus ou moins facile. Elle peut être comparée le mieux avec la constante de l'équilibre glycol-acétone, déterminée par Hermans.

Le tableau XV dans lequel L_{25} est l'augmentation de la solubilité à 25° de l'acide arséno-acétique exprimée en at. g. As/litre pro. mol. g./litre du glycol offre quelques chiffres comparatifs.

TABLEAU XV.

Substance	$L_{25°}$	$K_{16°}$	$\Delta_{25°}$	C
Ethylèneglycol	0,200	0,14	nég.	0.3
Propanediol 1.2	0,312	0,44	—	—
— 1.3	0,060	0,026	—	—
Glycérol	0,415	0,77	+ 11.9	—
Erythritol	0,600	—	+ 64	—
Cis-cyclopentanediol 1.2	0,990	10,0	+ 159	
Trans — —	0,040	0,0	nég	
Cis-cyclohexanediol 1.2	0,430	0,16	—	
Trans — —	0,095	0,0	—	
Cis-hydrindanediol 1.2	0.500	10.7	+ 63	1/7 m.
Trans — —	0,080	—	nég.	—
Cis-tétrahydronaphtalènediol 1.2	0,415	6,40	+ 7	0.09
Trans — —	0,016	—	nég.	—

Nous retrouvons les mêmes différences entre les *cis*- et *trans*-glycols-1.2 et aussi une augmentation, montant avec le nombre des groupes hydroxyle.

Les différences entre les ortho-diphénols et les isomères méta et

para sont aussi très frappantes, et vont de pair avec ce que nous avons trouvé de l'action des dits phénols sur la conductibilité électrique de l'acide borique (Tableau XVI).

TABLEAU XVI.

Substance	$L_{25°}$	Δ_{25}	C
Pyrocatéchol	0,170	+ 506	0.5 m.
Pyrogallol	0,235	+ 572	—
Oxyhydroquinol	0,210	+ 322	—
Résorcinol	0,015	nég.	—
Hydroquinol	0,002	—	—
Phloroglucinol	0,050	—	—

Il y a cependant des divergences importantes; la première c'est que *tous* les α glycols montrent une L considérable, tandis qu'ils sont indifférents par rapport à l'acide borique. (A l'exception de *r*-hydrobenzoïne.)

Cette même différence est constatée dans le cas du *cis*-cyclohexanediol-1.2.

TABLEAU XVII.

Substance	$L_{25°}$	Δ_{25}	Substance	$L_{25°}$	Δ_{25}
Ethylène glycol	0,200	nég.	*r*-Butanediol 2.3	0,312	nég.
Propanediol 1.2	0,312	—	*i*-Hydrobenzoïne	0,360	—
Butanediol 1.2	0,425	—	*r*- —	0,480	+
i-Butanediol 2.3	0,440	—	Cis-cyclohexanediol 1.2	0.430	nég.

M. Englund en a donné du reste une explication très vraisemblable (2). Il prend en considération les distances entre les centres des atomes de carbone resp. du bore et de l'oxygène d'une part, et de l'arsenic et de l'oxygène d'autre part. Les dernières As-O = 2 Å, B-O = 1.3 Å étant beaucoup plus grandes, il est fort probable, que l'atome d'arsenic peut plus facilement former une combinaison hétérocyclique à cinq atomes que le carbone et le bore.

Un autre écart remarquable est constaté dans l'indifférence des α hydroxyacides aliphatiques et des orthohydroxyacides aromatiques qui n'augmentent guère la solubilité de l'acide arséno-acétique, comparée avec l'influence extrêmement grande qu'ils exercent sur la conductibilité électrique de l'acide borique.

M'est avis qu'ici il faut attribuer cette différence au dissolvant: l'acide acétique empêchant par son excès énorme les autres molécules acides de former des combinaisons hétérocycliques.

§ 11. — *La composition des boro-complexes.*

Dans ce que nous venons d'exposer concernant l'action de l'acide borique, nous avons attribué l'accroissement de la conductibilité électrique, dès le début de nos recherches, à la formation d'acides complexes hétérocycliques assez forts, dont la quantité est liée, en premier lieu à la situation des groupes hydroxyle dans l'espace.

Pour élucider la composition du *boropyrocatéchate de potas-*

(2) ENGLUND, *J. prakt. Chem.*, 1901, t. 129, p. 15.

sium $B(C^6H^4O^2)^2K$, P. H. Hermans a donné la première preuve de cette conception.

Pour comprendre la composition de ce sel, il faut accepter que l'atome de bore est lié aux quatre atomes d'oxygène de deux molécules de pyrocatéchol, ce qui est possible, si un des atomes d'oxygène s'est emparé de l'électron du potassium :

Cette découverte causait la révision de la composition d'un grand nombre de borates inorganiques.

Quant aux composés organiques du type : BD^2K (D = radical du diol) M. Meulenhoff montrait, par la scission en isomères optiquement actifs, que les deux anneaux dont l'atome de bore forme le nœud, ne sont pas situés dans le même plan. Il préparait un nombre de sels de l'acide boro-disalicyliques avec des métaux et des bases organiques et trouvait que le sel de strychnine était un mélange de deux isomères à pouvoir rotatoire différent : ... $[\alpha]^{20}_{D} = 22°,6$ et — 13°,9 en solution chloroformique.

Si le chloroforme est humide, le pouvoir rotatoire des deux sels tendait à devenir — 13°,3, la rotation spécifique de la strychnine.

Plus tard nous avons réussi d'une manière analogue à obtenir les composés actifs des acides di-4-nitropyrocatéchol borique et di-α-hydroxyisohutyroyl borique.

La découverte des dérivés optiquement actifs du bore était importante, parce que c'était la première fois qu'un élément généralement envisagé comme trivalent pouvait être le centre de l'asymétrie d'une molécule. C'était une preuve que les covalences étaient à cet égard équivalentes aux liaisons non polaires.

Le bore et l'azote, les éléments placés aux deux côtés du carbone dans le système de Mendeleyew, forment avec cet élément-ci une triade intéressante.

Le bore peut s'entourer de quatre atomes d'oxygène (p. ex.) avec l'aide d'un électron d'un élément électropositif pour former alors un anion univalent : l'azote peut se lier à quatre atomes ou groupes, en cédant un électron à un élément électronégatif, devenant ainsi un cation univalent.

Dans le nitrure de bore $(BN)^n$, nous avons probablement affaire à un composé dans lequel un grand nombre d'atomes de bore et d'azote sont liés les uns aux autres avec trois valences ordinaires et une covalence, formant ainsi un réseau qui ressemble à plusieurs égards au graphite. Les contrastes de B et N se sont pour ainsi dire compensés ; aussi le nitrure de bore est une substance très réfractaire et molle.

M. Hermans isola des combinaisons de l'acide borique avec une molécule d'un diol. Dans les cas où le diol augmentait la conductibilité électrique de l'acide borique, ces complexes avaient toujours

une molécule d'eau de plus que ne l'exigeait la composition d'un éther borique cyclique simple; de sorte qu'il acceptait pour ces complexes la composition ci-contre :

$$\left[\begin{matrix} >C - O \\ | \\ >C - O \end{matrix} > B < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right] H$$

Un représentant d'un éther cyclique simple est la combinaison de l'acide borique avec le diméthyl-2.4-pentanediol-2.4, trouvée par M. Hermans :

$$H^2C < \begin{matrix} (CH^3)^2C - O \\ (CH^3)^2C - O \end{matrix} > B.OH$$

qui n'avait aucune acidité, était volatile, et qui avait une odeur caractéristique rappelant celle du safran. Ce fut la découverte de cette combinaison neutre qui engagea M. Hermans à entamer la recherche approfondie des complexes acides des diols, avec les résultats que je viens d'exposer.

Après la préparation des borospiranes BD^2K et les complexes BDK, il fallait encore examiner si ces produits se trouvent aussi *en solution aqueuse* et de plus si l'augmentation de l'acidité de l'ac. borique doit être attribuée à leur présence.

La formation de complexes peut être prouvée par une recherche cryoscopique d'une solution aqueuse de métaborate de potassium en présence des glycols :

$$BO^2K + 2\,Diol \rightarrow BD^2K + (2\,H^2O)$$

parce qu'elle doit être accompagnée d'une diminution de l'abaissement cryoscopique.

M. Chr. Maan a trouvé en effet que l'abaissement pour un mélange de BO^2K et de nombreux glycols correspondait à la formation de borospiranes. Il pouvait même calculer le degré d'hydrolyse de ces complexes, qui correspondait avec les mesures de l'influence de l'acide borique sur leur conductivité électrique.

Très importantes pour la connaissance de l'état des solutions aqueuses de l'acide borique avec des diols très différents sont les recherches de M. Vermaas; je veux en donner un aperçu succinct.

Il s'établit entre un diol et l'acide borique les équilibres ci-dessous :

$$\text{Diol} + \text{ac. borique} \rightleftarrows BDH \quad (D = \text{radical diol})$$

$$BDH \rightleftarrows H^{\cdot} + BD'$$

$$BDH + \text{diol} \rightleftarrows BD^2H$$

$$BD^2H \rightleftarrows H^{\cdot} + BD^{2'} \text{ etc.}$$

$$\text{d'où } K_a = \frac{C_{HBD}}{C_{HB}.C_D} \quad ; \quad K_c = \frac{C_{H}.C_{BD'}}{C_{HBD}} \quad ; \quad K_b = \frac{C_{H^{\cdot}}.C_{BD_2'}}{C_{HBD}.C_D} \text{ etc.}$$

(I) $$K_a \times K_b = K_1 = \frac{C_H.C_{BD'}}{C_{HB}.C_D}$$

(II) $$K_a \times K_c = K_2 = \frac{C_{H^{\cdot}}.C_{BD_2'}}{C_{HB}.C_D^2}$$

(III) $$K_n = \frac{C_{H^{\cdot}}.C_{BD_n'}}{C_{HB}.C_{D_n}}$$

Nous voulons considérer seulemeut le cas où K_n est de beaucoup supérieur à K_1, ce qui veut dire que $C_{BD_n'} > C_{BD'}$.

$C_{H^{\cdot}}$ est la somme des $C_{H^{\cdot}}$ des acides BD^nH, BDH et BH. Grâce à notre première supposition ($K_n > K_{\prime}$) nous pouvons négliger les H· de *BD*H. Le $C_{H^{\cdot}}$ de l'acide *B*H est extrêmement faible surtout en considérant que la dissociation est refoulée par les H· de l'acide BD^nH. Il reste donc les H· de l'acide BD^nH, M. Vermaas a opéré en solution faible; l'acide BD^nH fort est alors pratiquement scindé complètement en ions.

Dans l'équation (III) $C_{BD^{n'}} = C_{H^{\cdot}}$ et alors $K_n = \dfrac{C_H^2}{C_{BH}.C_D^n}$:

d'où $$\log C_{BH} + n \log C_D + \log K_n = 2 \log C_{H^{\cdot}}$$

$$1/2 \log C_{BH} + 1/2\, n \log C_D + 1/2 \log K_n = \log C_H = -p_H \qquad (4)$$

En maintenant la concentration de l'acide borique constante et en variant la concentration du diol de 1 à *a* on obtient l'équation :

$$1/2 \log C_{BH} + 1/2\, n \log C_D + 1/n \log a + 1/2 \log K_n = -p'_H \qquad (5)$$

La différence (5) — (4) donne $\frac{1}{2}\, n \log a = -\Delta p_H$.

Par la détermination du p_H en variant la concentration du diol, on peut trouver *n*, M. Vermaas l'a exécutée avec le potentiomètre et par la méthode colorimétrique de Bjerrum-Arrhénius avec des indicateurs :

Méthode potentiométrique.

Substance	C_{BH} : C_{polyol}	p_H	Δp_H	n
Fructose....	1 : 4	3,01	0,59	2,0
—	1 1	3,60	0,44	1,9
—	1 3	3,16		
α mannitane.	1 3	2,39	0,76	2,0
—	1 0.5	3,15		

Substance	Méthode calorimétrique			
Fructose....	1 : 3	3,15	0,19	2,0
—	1 : 0.5	3,94		
α mannitane.	1 : 3	2,43	0.76	2,0
-	1 : 0.5	3,21		

Il n'est pas douteux qu'il y a en solution aqueuse des complexes d'*une* mol. d'ac. borique avec *deux* molécules du diol. Les chiffres font voir que deux groupes hydroxyle du mannitane sont situés plus avantageusement que deux OH du fructose, malgré que le nombre des groupes OH vicinaux du sucre soit plus grand que celui du mannitane, ce qui doit être attribué à la rigidité plus

grande de l'anneau pentatomique du mannitane que de l'anneau hexatomique du fructose.

La *deuxième* méthode exécutée par M. Vermaas est celle du *titrage potentiométrique*.

Si l'on part d'un mélange de b mol. d'acide borique et de d mol. d'un diol et que l'on ajoute de petites quantités par ex. a mol. de potasse caustique on peut se demander ce qui se passe dans la solution et de quelle manière le p_H doit changer.

Il s'établit toujours l'équilibre (III) :

$$\text{(III)} \qquad K_n = \frac{C_{H^\cdot} . C_{BD^n}}{C_{BH} . C_{D^n}}$$

En ajoutant a mol. HOK, la concentration de $[BD^n]'$ augmente avec a.

De l'acide borique, a mol. sont assimilées dans les $[BD^n]'$, la concentration de l'acide borique devient alors $b - a$. Du diol, $n \times a$ molécules entrent dans les $[BD^n]'$, la concentration du diol s'abaisse de $d - n.a$

$$\text{d'où} \qquad K_n = \frac{C_{H^\cdot} . a}{(b-a)(d-na)^n} \qquad (3)$$

$$\text{et} \qquad \log K_n = \log \frac{a}{(b-a)(d-na)} - p_H.$$

Cette relation doit rester constante pendant la neutralisation, elle nous offre une méthode générale pour déterminer n.

Nous voulons donner comme exemple la neutralisation d'une solution d'acide borique : fructose = 1 : 4.

Ac. borique = 0,0923 *m.* ; Fructose = 0,369 *m.*

d = cm³ HOK 0,1 n	Volts	p_H	K_n $n = 1$	K_n $n = 2$	K_n $n = 3$
0,131	0,5168	4,04	3,8 × 10^{-4}	1,2 × 10^{-4}	3,1 × 10^{-4}
0,166	0,5259	4,20	3·6 —	1,1 —	3,1 —
0,212	0,5340	4,34	3,5 —	— —	4,2 —
0,345	0,5561	4,12	3,0 —	— —	4,9 —
0,481	0,5145	5,04	2,8 —	— —	6,9 —
5,642	0,5960	5,41	2,3 —	— —	12,5 —
0,810	0,6249	5,90	1,5 —	— —	17,5 —

M. Vermaas obtenait des résultats analogues s'il choisissait d'autres diols exerçant une augmentation considérable sur la conductibilité électrique de l'acide borique ; la relation se maintenant constante en prenant $n = 2$.

La concentration de BD' pouvait donc être négligée, bien entendu seulement avec les diols aux groupes hydroxyle situés « favorablement » et sous condition que ce diol soit en excès.

Pour obtenir quelques données de la présence des acides BDH à

(3) Nous avons négligé la concentration des $[BD^n]'$ déjà présente avant la neutralisation. Celle-ci correspondait dans l'expérience de M. Vermaas (avec le fructose) à environ 0,1 a. Cette simplification ne change rien au principe de la méthode.

côté de BD^2H et en même temps de la valeur de K_1 et K_2 dans les relations (I) et (II) (p. 1350). M. Vermaas a encore introduit une troisième méthode potentiométrique sur la titration avec BO^2K (métaborate de potassium).

En prenant 10 cm³ d'une solution 0,1 *m* BO^3H^3 et 0,1 *m* polyol et en le neutralisant graduellement avec 1 cm³ 1,0 m. BO^2K, il se montrait qu'après avoir ajouté 0,65 cm³, le p_H était environ 7,0.

Supposons qu'il se forme seulement les ions BD^2 alors le maximum qu'il peut se produire est 0,5 équiv. mg. BD^2. Nous avons ajouté 0,65 équiv. mg. B^1 (ions de l'ac. borique) ; 0,65 — 0,5 = 0,15 équiv. mg. de ces ions sont alors mis en liberté ; $[B^1]$ serait donc 0,015 *m*.

Cela ne peut pas être vrai car la constante de dissociation de l'acide borique :

$$K = \frac{[H^\cdot].[B']}{[BH]} = 6 \times 10^{-10} \quad \text{ou} \quad [B'] = \frac{[BH].6.10^{-10}}{[H^\cdot]}$$

Nous avons trouvé $p_H = 7$ et la concentration de l'acide borique n'est pas changée en ajoutant BO^2K, $[BH] = 1 \times 10^{-1}$ d'où $[B'] = 6 \times 10^{-4} = 0{,}0006$.

A côté des ions BD^2 il doit se former d'autres ions dans lesquels l'acide borique est un des composants; il va sans dire que ce sont les ions *BD*.

Maintenant nous voulons considérer de nouveau les relations (I et II) :

$$K_1 = \frac{[H^\cdot].[BD']}{[BH].[D]} \quad (I) \qquad \text{et} \qquad K_2 = \frac{[H^\cdot].[BD^{2\prime}]}{[BH].[D]^2} \quad (II)$$

La quantité initiale du diol = *d*.

$$d = 2[BD^{12}] + [BD'] + [D] \qquad (7)$$

La quantité initiale de l'acide borique ne change pas pendant la titration avec BO^2K ; elle se maintient à *b* :

$$b = [BH] \qquad (8)$$

Parce qu'on peut négliger la quantité des ions hydrogène déjà présents par rapport aux ions $K^\cdot$ et B' ajoutés, que les derniers sont incorporés complètement dans les ions $[BD^2]'$ et BD' et que d'ailleurs la somme des ions positifs est égale à la somme des ions négatifs :

$$a \text{ (quantité } BO^2K) = [BD'] + [BD^2]' \qquad (9)$$

On peut en déduire la relation de K_1 et K_2 :

$$K_1 = \frac{a.[H^\cdot] - K_2 b [D]^2}{b[D]}$$

$$\text{dans laquelle } [D] = \frac{-[H^\cdot] + \sqrt{[H^\cdot]^2 + 4b\,K_2(d-a).[H^\cdot]}}{2K_2 b}$$

a, *b*, *d* sont connus, $[H^\cdot]$ a été mesuré potentiométriquement.

La détermination de K_1 est possible si on connait K_2 :

Nous avons vu, qu'en prenant quelques diols, dont les groupes hydroxyle sont situés avantageusement, on peut négliger les ions *BD*. Mais en négligeant $[BD']$ et en calculant alors K_2 de l'équation (II) c.-à-d. en substituant a à $[BD^2]'$ et $d-na$ à $[D]$ on trouvera une valeur qui sera évidemment trop grande.

L'erreur sera petite au commencement du titrage, mais chemin faisant la concentration de BD' augmente et la différence entre la valeur de K_2 trouvée ainsi et la valeur exacte agrandira. C'est ce qu'on trouve en effet :

Titration potentiométrique de 10 cm³ 0,1 mol. fructose+0,1 mol. BO^3H^3 avec 1,0 mol. BO^2K.

Cm³ BO^2H	p_H	K_2	Cm³ BO^2H	p_H	K_2
0,072	4,958	$1,06 \times 10^{-4}$	0,191	5,526	$1,49 \times 10^{-4}$
0,112	5,174	1,25 —	0,240	5,736	1,64 —
0,152	5,355	1,39 —			

Nous pouvons en conclure que la valeur exacte de K_2 est certainement au-dessous de $1,08 \times 10^{-4}$.

Quoique nous n'ayons pas assez de données pour calculer exactement la valeur de K_2, nous savons que K_1 [voir les relations (10)] doit être constante pendant la titration potentiométrique.

Nous pouvons donc chercher une valeur de K_2 qui réponde à cette condition et qui soit en même temps $< 1,08 \times 10^{-4}$.

En tâtonnant ainsi on trouvait $K_2 = 0,90 \times 10^{-4}$. La titration potentiométrique de 0,2 mol. fructose + 0,1 mol. BO^3H^3 avec 0,1 mol. BO^2K donnant p. ex. le résultat suivant :

Cm³ BO^2K	p_H	$t = 20$ K^1 avec $K^2 = 0.90 \times 10^{-4}$	Cm³ BO^2K	p_H	$t = 20$ K_1 avec $K_2 = 0.90 \times 10^{-4}$
0,330	5,162	$3,4 \times 10^{-6}$	0,664	5,840	$3,3 \times 10^{-6}$
0,371	5,269	3,3 —	0,762	6,017	3,4 —
0,413	5,456	3,5 —	0,561	6,197	3,5 —
0,568	5,652	3,2 —	0,960	6,383	3,5 —

C'est de cette manière que M. Vermaas a obtenu les constantes K_1 et K_2 de quelques diols caractéristiques.

Diol	K_2	K_1	K_2/K_1
Fructose	$0,90 \times 10^{-4}$	$2\text{-}4 \times 10^{-6}$	30
Mannitol	1,1 —	2-3 —	40
Sorbitol	2,1 —	4-5 —	40
α-Mannitane	$1,6 \times 10^{-3}$	4-5 —	300-400
Glycérol	$2,5 \times 10^{-7}$	$8\text{-}10 \times 10^{-8}$	3

Les constantes de K_2 et K_1 sont les produits de plusieurs autres constantes.

K_1 = constante de la *formation* du complexe boro-mono-diolique BDH × constante de la dissociation électrolytique de cet acide.

K_2 = constante de la formation du complexe BDH × constante de la formation du complexe BD^2H (à partir de BDH + D) × constante de la dissociation électrolytique de cet acide :

$K_2 : K_1$ est la constante de la formation de BD^2H à partir de BDH +

$D \times$ le quotient des constantes de la dissociation électrolytique des deux acides BDH^2 et BDH.

Il est vrai que nous ignorons la valeur des constantes de ces deux acides complexes, mais tous deux ils se sont formés par l'incorporation d'un électron d'un atome d'hydrogène dans la couche des électrons de valence de l'atome de bore.

Autant qu'ils se trouvent *sans décomposition* dans un milieu quelconque ils doivent avoir le caractère d'acides très forts.

Le facteur caractéristique du quotient $K_2 : K_1$ sera la constante de la formation du complexe boro-di-diolique hors des molécules BDH et D.

C'est elle qui provoque en premier abord les grandes différences entre α-mannitane et glycérol p. ex.

Avec la connaissance de K_1 et K_2 nous pouvons calculer la concentration de tous les composants pendant la titration et en donner une représentation graphique. Pour un cas idéal, mais qui correspond le mieux avec ce que M. Vermaas a trouvé pour le sorbitol, c.-à-d. $K_1 = 4 \times 10^{-6}$ et $K_2 = 2 \times 10^{-4}$; $K_2 : K_1 = 50$, nous présentons le graphique en question.

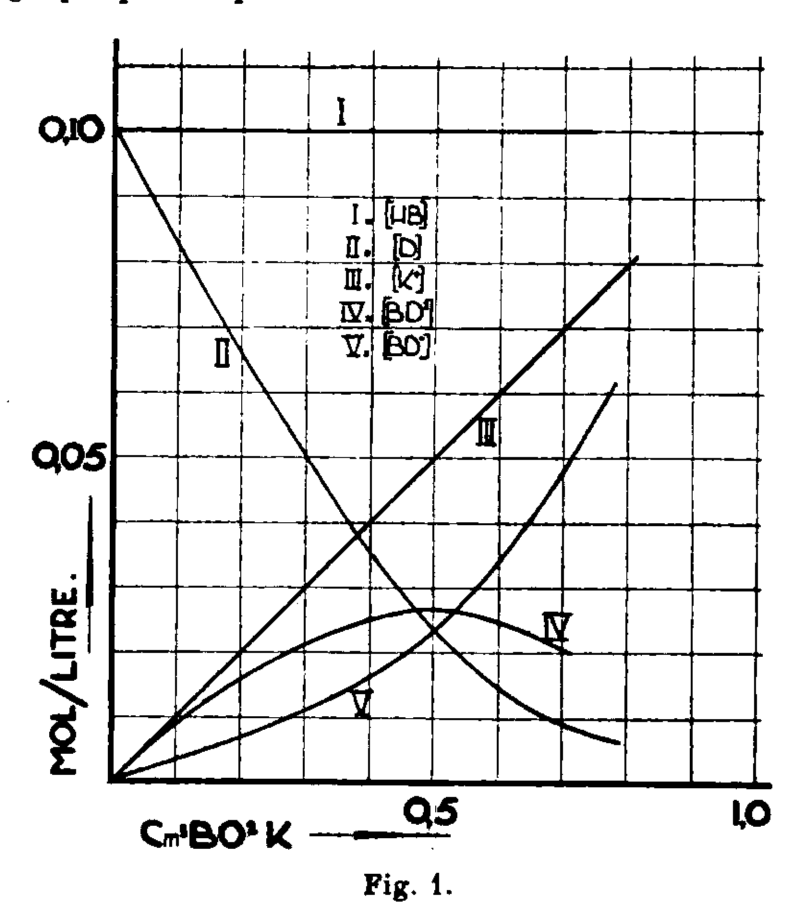


Fig. 1.

M. Vermaas a étendu ces recherches à quelques α-hydroxy-acides, dont nous avons vu que l'influence sur la conductibilité est très grande.

Le cas est plus compliqué qu'avec les diols non acides : la concentration des H· ne doit pas être négligée, car pendant la titration la réaction reste acide.

Nous terminons par un aperçu des K_2 et K_1 de quelques α-hydroxyacides dont K_3 est la constante de dissociation électrolytique et par la représentation graphique de la titration de l'acide α-hydroxy-iso-butyrique avec BO^2K :

α-Hydroxyacide	$K_3 \times 10^4$	K_2	K_1	K_2/K_1
α-Hydroxy-iso-butyrique	1,4	2-3	$3,3 \times 10^{-3}$	700
Cyclopentane hydroxycarbonique 1.1	1,0	3-1	3,8 —	900
— hexane — — 1.1	0,9	4-0	2,2 —	1800
Méthyl-éthylglycolique	1,9	± 9,5	4-5 —	2200
Ethyl-propyl —	2,9	± 25,0	17-20 —	1400

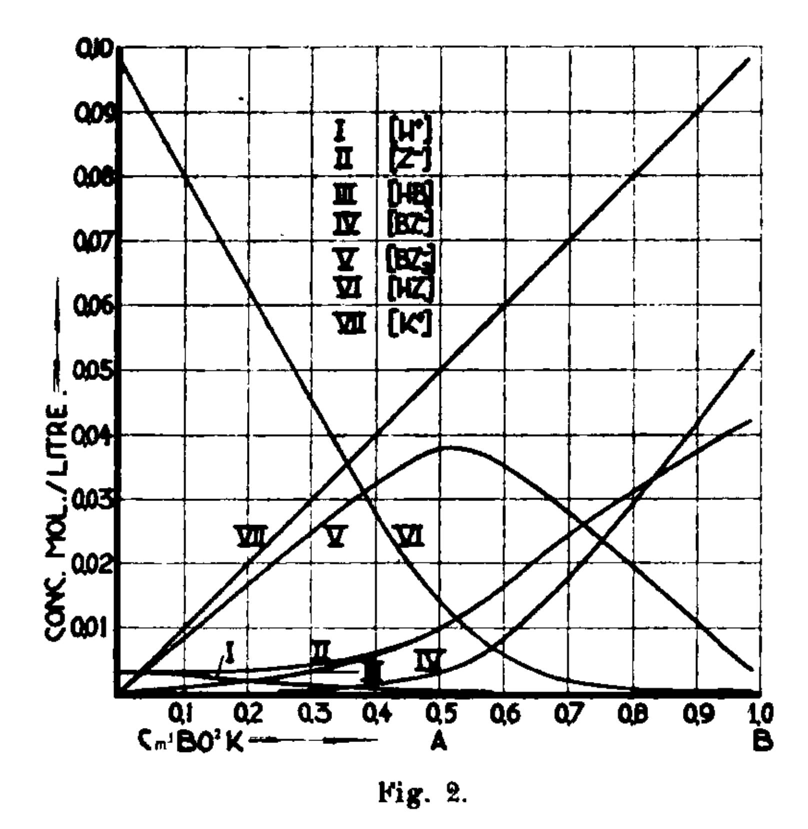


Fig. 2.

Et maintenant que j'ai atteint la lin de mon exposé des travaux de mes collaborateurs et de moi-même sur la configuration des polyols et sur les mouvements des atomes et des groupes d'atomes dans les molécules, j'espère que je n'ai pas trop exigé de votre patience.

En tout cas, il me reste l'agréable devoir de vous remercier bien sincèrement de votre attention dévouée.

Appendice.

Dans le *Bulletin de la Société Chimique*, (1933), t. **53**, p. 202, M. Darmois présente quelques observations à propos du travail de M. Vermaas décrit ci-dessus. En utilisant la méthode des variations continues du pouvoir rotatoire de solutions de mannitol et de borate, BO^2Na, il prétend avoir prouvé que la composition du complexe est *BD*Na.

M. Darmois a mélangé des solutions équimoléculaires de mannitol et de borate, de façon à mettre dans 50 cm³ une quantité de

mannitol croissant de 0 à 50, et mesuré ensuite la rotation du mélange sous 5 dm.

Volume du mannitol..........	0	10	20	25	30	40	50
— de la sol. BO^2Na......	50	40	30	25	20	10	0
α_{5780}....................	0	8,15	10,19	10,85	9,50	7,60	—0,20

Probablement son opinion est basée sur le maximum de la rotation se trouvant à 25 cm³.

Mais s'il avait raison la courbe des rotations devrait être symétrique et on conçoit que ce n'est pas le cas, car elle est aplatie du côté du mannitol : 9,50 < 10,19 et 7,60 < 8,10.

D'après les figures 1 et 2 empruntées au travail de M. Vermaas la présence des ions BD^2 n'est pas douteuse. De ces données (voyez *Recueil*, t. **51**, p. 67 et 955) nous avons calculé les concentrations des ions BD et BD^2 dans les mélanges examinés par M. Darmois et nous en avons construit le graphique 3.

On voit immédiatement qu'il y a un domaine dans lequel les ions BD jouent le rôle dominant (partie gauche), tandis que dans la partie droite il y a presque exclusivement les ions BD^2.

Par les mesures de la rotation on peut calculer les rotations molaires des ions BD et BD^2.

Nous avons répété les expériences de M. Darmois et trouvé :

$$\alpha_{5780}\, BD = +39^\circ \qquad \text{et} \qquad \alpha_{5780}\, BD^2 = +15^\circ$$

Fig. 3.

A l'aide du graphique 3 on peut calculer l'allure des courbes de rotations dans les trois cas :

$$1^\circ\ \alpha\, BD = \alpha\, BD^2 \qquad 2^\circ\ \alpha\, BD < \alpha\, BD^2 \qquad 3^\circ\ \alpha\, BD > BD^2$$

Le graphique 4 représente ces trois cas 1° = ————————, 2° = — — — — — — —, 3° = — · — · — · — · — (1).

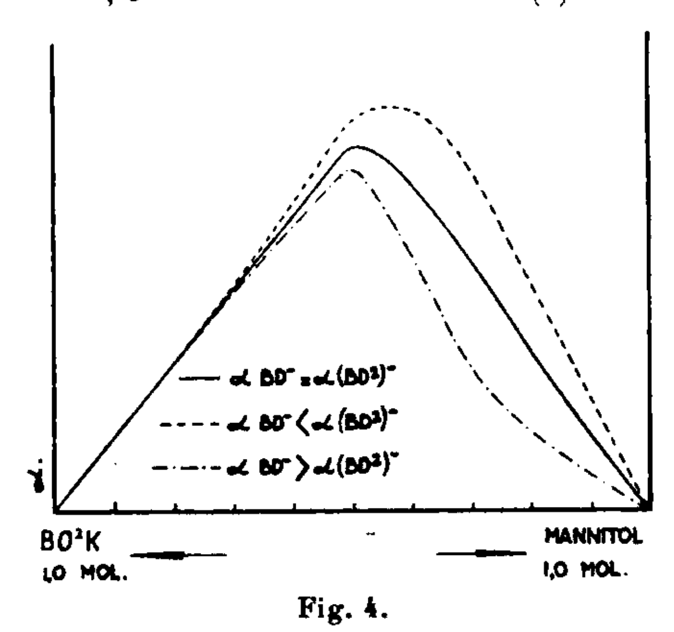


Fig. 4.

Nous donnons enfin la courbe de nos observations du pouvoir rotatoire (figure V).

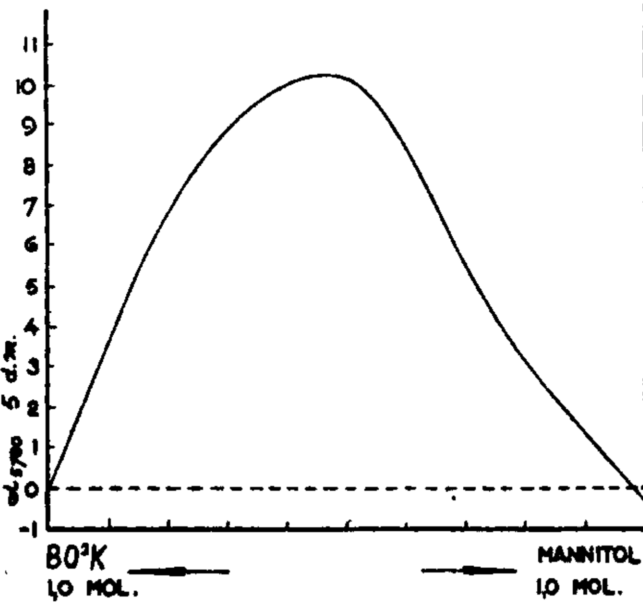


Fig. 5.

Evidemment nous avons affaire au troisième cas et la recherche de M. Darmois a donc donné une affirmation très convaincante de la présence des ions BD^2.

Par cette méthode on peut même calculer les rotations moléculaires des deux ions BD et BD^2. Il est très remarquable que celle de l'ion simple est plus élevée que celle de l'ion spiranoïque.

(1) Le graphique est calculé à l'aide des constantes d'activités, qui sont un peu trop grandes, le rapport K_2/K_1 devient alors un peu trop petite. La tête de la courbe calculée — · — · — · est alors moins arrondie que celle de la courbe des rotations observées.

RÉCENTES SYNTHÈSES D'ALCALOÏDES

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le samedi 17 Juin 1933,

Par M. E. SPÄTH,

Membre de l'Académie des Sciences de Vienne
Professeur à la Faculté de Philosophie de l'Université.

Mesdames et Messieurs,

C'est avec le plus grand plaisir que j'ai accepté l'aimable invitation de la Société Chimique de France; j'aurai l'honneur de vous entretenir dans ma conférence d'une partie de mes travaux concernant la chimie des substances organiques naturelles, c'est-à-dire des synthèses d'alcaloïdes exécutées dans mon laboratoire.

Depuis l'année 1817 où Sertuerner isola la morphine comme constituant basique de l'opium et reconnut son rôle dans l'action principale provoquée par cet intéressant produit naturel, beaucoup de chimistes ont travaillé assidûment pour caractériser et pour isoler à l'état pur de pareilles substances basiques dans d'autres végétaux, en particulier dans les plantes vénéneuses. Vous savez que les savants français, surtout Caventou, Lassaigne, Pelletier, Robiquet, Tanret et d'antres, ont participé à ces recherches avec succès. On a donc découvert un grand nombre d'alcaloïdes et on a constaté aussi que beaucoup de plantes n'en contiennent pas; le cercle des familles végétales susceptibles de produire des alcaloïdes est relativement restreint. Par contre, on a observé que la présence d'un seul alcaloïde dans une plante est un fait rare; on a trouvé le plus souvent un mélange de plusieurs bases, d'une constitution très voisine en général.

Après avoir résolu le problème de la caractérisation des alcaloïdes dans les plantes et de leur isolement à l'état pur, on pouvait commencer à examiner leur constitution. Ces travaux ont été commencés il y a bien longtemps, mais les dernières dizaines d'années seules ont fourni des résultats importants. On a reconnu que les alcaloïdes, comme les autres groupes de matières naturelles, montrent certaines analogies dans leur constitution et, par conséquent, dans leurs propriétés. En vérité, le plus souvent, les alcaloïdes n'ont pas des rapports aussi étroits que les albumines ou les sucres, mais il y a quelques types de composés qui permettent de classer les alcaloïdes en groupes, d'après leur composition chimique. Les travaux les plus modernes sur la chimie des alcaloïdes considèrent cette classification comme la plus convenable, autant

que le permettent nos connaissances actuelles sur la structure des alcaloïdes. Par exemple, les bases du type de la papavérine qui se trouvent dans l'opium et dans d'autres matières végétales, les bases quaternaires du type de la berbérine, fort répandues dans le règne végétal, les bases du *Corydalis* et beaucoup d'autres forment des groupes d'une constitution évidemment voisine. On reconnaît aussi que plusieurs de ces groupes sont reliés par des transformations simples, susceptibles d'être effectuées par l'organisme végétal. A côté de cela, on ne peut trouver aucun rapport entre beaucoup d'autres alcaloïdes, comme vous le verrez en comparant la cocaïne avec la galipine, la papavérine avec l'échinopsine, la protopine avec la harmine. L'opinion répandue et souvent exprimée, qu'un chimiste couronné de succès dans la solution de quelques problèmes sur les alcaloïdes doit en cueillir d'autres facilement, n'est juste qu'en partie. Les questions à résoudre sont plus variées et plus délicates qu'on ne le croit en général; il faut mettre en œuvre toutes les méthodes de la chimie organique et quelquefois aussi de la chimie physique. Au cours des quatorze années qui viennent de s'écouler nous avons entrepris un traitement énergique de ces matières naturelles; nous avons éclairci, complètement ou partiellement, la constitution chimique d'une soixantaine d'alcaloïdes et réalisé la préparation artificielle d'un certain nombre d'entre eux. Avant d'exposer les synthèses effectuées par nous, je voudrais faire quelques réflexions sur la nature et l'importance des synthèses des matières organiques et notamment des alcaloïdes.

L'esprit humain a toujours été animé du vif désir de connaître les procédés de la nature et plus particulièrement ceux qui concernent la formation des êtres. On s'explique ainsi que la science de l'embryologie, les théories sur l'origine des races et les lois du transformisme aient fait sensation non seulement dans le corps des savants, mais encore dans les cercles les plus larges du monde. Mais cette tendance à découvrir le secret des origines impose au chimiste l'effort de reconnaître les substances dont les êtres sont formés et de les produire artificiellement à partir de matières plus simples, d'après des méthodes analogues à celles des organismes vivants.

En montrant que ces procédés ne comportent pas de forces mystérieuses, de *vis vitalis*, et qu'ils sont semblables aux réactions chimiques usuelles, Wöhler a montré le chemin pour aborder ces questions pleines d'attrait, quoique difficiles. Malgré le travail d'un siècle nous ne sommes encore qu'au milieu du développement de la synthèse des matières organiques naturelles et nous ne pouvons pas prévoir quand ces recherches seront terminées. Beaucoup de classes importantes de matières naturelles, les polysaccharides et les ferments par exemple, ne sont pas encore accessibles à la synthèse et nous sommes obligés d'en abandonner la production aux organismes vivants; en dépit de la connaissance des nombreuses méthodes synthétiques de la chimie organique, la synthèse des substances naturelles n'avance que lentement; plus lentement encore se développe leur fabrication artificielle en grand par l'industrie chimique.

La synthèse des substances orgauiques naturelles, notamment celle des alcaloïdes, a une grande importance pour plusieurs raisons. Un domaine intéressant de la chimie appliquée, la chimie physiologique, s'impose, entre autres tâches, celle de découvrir les transformations des composés chimiques dans l'organisme et par conséquent leur synthèse au moyen du matériel disponible. Quoique les preuves expérimentales pour le processus de formation des substances organiques naturelles les plus importantes n'aient pas encore été apportées, on peut attendre tout de même des résultats décisifs dans ce domaine, à l'avenir. La synthèse au laboratoire des composés chimiques dont l'intervention est supposée dans les procédés physiologiques sera importante pour ces recherches parce qu'elle pourra être considérée comme un modèle d'expérience sur l'origine des substances organiques du règne animal ou végétal; car les voies que prennent l'organisme et le chimiste se ressemblent souvent, même quand les forces qui animent ou retardent les procédés, font la sélection des réactions désirées, seraient autres chez la plante ou l'animal et au laboratoire. Quand la production artificielle d'une substance organique naturelle a réussi, la synthèse est un complément important des résultats de la dégradation qui ont permis d'établir la formule. Nous avons souvent confirmé nos résultats de cette manière au cours de nos recherches sur les alcaloïdes. Même il arrive que l'éclaircissement analytique de la constitution ne peut être terminé à cause de difficultés particulières ou faute de matériel; en de tels cas, il est quelquefois possible, en se basant sur des spéculations heureuses, d'effectuer la synthèse d'une ou plusieurs matières obtenues et de reproduire synthétiquement la substance naturelle étudiée; du même coup, la question de constitution est menée vers une solution satisfaisante.

Comme toutes les synthèses compliquées, celles des alcaloïdes donnent souvent des rendements défavorables, car un nombre considérable de stades de réaction conduit à la formation de ces composés. Même si chaque intermédiaire est obtenu en quantité passable, le nombre croissant des opérations diminue le rendement du produit final. Quant à la synthèse industrielle des alcaloïdes, qui semble offrir une bonne perspective, à cause de leurs prix élevés et de leurs qualités précieuses, elle ne peut partir que de matières premières de coût modique. Il existe déjà quelques alcaloïdes synthétiques comme produits techniques, mais le développement de cette industrie naissante est gêné par ce fait que la formation des alcaloïdes dans les plantes et leur extraction est presque toujours meilleur marché que leur synthèse technique. Cette constatation ne diminue pas l'importance pratique des travaux sur la recherche de la constitution et sur la synthèse des matières naturelles; car on produit déjà des dérivés synthétiques de ces matières qui possèdent des propriétés renforcées ou modifiées; en d'autres cas, la préparation de combinaisons analogues et plus facilement accessibles est provoquée ou favorisée par les recherches scientifiques sur les matières naturelles; les produits artificiels parfois remplacent et même surpassent les alcaloïdes naturels dans

leur action. Ce sont justement les chimistes français qui ont préféré ces travaux, par exemple Fourneau, dans la série des succédanés de la cocaïne.

Avant d'exposer les synthèses des alcaloïdes, je veux mentionner que nous ne tenions pas seulement à préparer artificiellement un certain nombre d'entre eux; nous voulions à la fois créer des méthodes qui rendent possible la synthèse des différents types d'alcaloïdes et montrer par nos synthèses comment on peut envisager la formation des alcaloïdes dans la plante.

En raison du temps restreint dont je dispose je ne vous indiquerai les synthèses qu'en abrégé; il m'est impossible aussi de citer toutes les publications relatives à ce domaine de la recherche chimique.

* * *

Un groupe simple d'alcaloïdes particulièrement intéressant est constitué par les dérivés de la phényléthylamine, souvent appelés homoamines (formule I). Le noyau benzénique est substitué par

(I) $C_6H_5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot NH^2$

des groupes oxhydryliques, méthoxyliques ou oxyméthyléniques; quelquefois l'azote est méthylé. Les phényléthylamines se forment probablement par élimination fermentaire de l'anhydride carbonique des amino-acides. Elles ont, comme protoalcaloïdes, l'importance d'intermédiaires de la synthèse naturelle des types plus compliqués d'alcaloïdes. En raison de leur grande réactivité, on ne les isole que rarement des matières végétales, bien qu'elles s'y trouvent, sans doute très souvent, en petites quantités. Ces alcaloïdes, doués d'actions physiologiques remarquables, sont utilisés au départ de plusieurs méthodes synthétiques. On les obtient, par exemple, en partant des aldéhydes aromatiques d'accès facile, pipéronal, vanilline, etc.; dans d'autres cas ils ne sont préparés qu'avec des réactions compliquées. Le schème suivant montre comment on passe assez commodément des aldéhydes aux phényléthylamines. On condense l'aldéhyde avec le nitrométhane en ω-nitrostyrolène (1) que l'on réduit (2) en milieu alcoolique neutre, ce qui fournit l'oxime de l'aldéhyde homologue ; enfin la réduction de cette oxime en solution acide conduit à la phényléthylamine correspondante (3).

$C_6H_5 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH{=}CH.NO^2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH^2.CH{=}NOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH^2.CH^2.NH^2$

D'après cette méthode nous avons préparé la mezcaline (4) à partir de l'aldéhyde triméthylgallique. C'est ainsi que nous avons prouvé la constitution de cet alcaloïde des Cactées qui est très

CH^2 — CH^2 — NH^2 ; CH^3O, CH^3O, CH^3O

Mezcaline.

intéressant par son action physiologique. La mezcaline est le principe actif des « mezcal buttons » que les indigènes de l'Amérique centrale utilisent depuis longtemps comme narcotique. La base provoque de belles visions colorées et un dédoublement étrange de la personnalité; on a proposé d'en faire usage contre la mélancolie maladive.

Un autre alcaloïde des Cactées, appartenant au groupe des phényléthylamines, est l'anhaline qui se trouve dans l'*Anhalonium fissaratum*. Nous l'avons identifié avec l'hordénine (4), isolée par Léger (5) du malt. La synthèse de ce composé a été effectuée suivant deux méthodes (6). Le bromure d'anisyle, qui s'obtient à partir de l'aldéhyde anisique, fournit lorsqu'on le traite par l'oxyde de méthyle bromé et le sodium métallique, l'α-(*p*-méthoxyphényl)-β-méthoxyéthane lequel donne l'hordénine sous l'action successive du gaz bromhydrique, puis de la diméthylamine.

CH^2Br / OCH^3 + { $BrCH^2.O.CH^3$; Na } → $CH^2.CH^2.OCH^3$ / OCH^3 →

$CH^2.CH^2Br$ / OCH^3 → $CH^2.CH^2.N<^{CH^3}_{CH^3}$ / OH

Anhaline (hordénine)

Une autre voie conduit de l'acide *p*-méthoxycinnamique à l'α-(*p*-méthoxyphényl)-β-bromoéthylène, qui, par action du méthylate de sodium et hydrogénation, donne l'α-(*p*-méthoxyphényl)-β-méthoxyéthane, un des produits intermédiaires de la synthèse précédente.

$CH{=}CH.CO^{2}H$ (p-OCH^{3}-phényle) → $CH{=}CHBr$ (p-OCH^{3}-phényle) → $CH{=}CH.OCH^{3}$ (p-OCH^{3}-phényle) → $CH^{2}.CH^{2}.OCH^{3}$ (p-OCH^{3}-phényle)

Il est bien remarquable que l'hordénine, ou anhaline, se trouve dans deux plantes de familles très différentes : l'orge de nos champs et une cactée des régions tropicales et on peut supposer qu'on la trouvera plus souvent à cause de ses relations avec la tyrosine méthylée.

A côté des phényléthylamines nous traiterons maintenant deux bases stéréoisomères, l'éphédrine et la ψ-éphédrine qui se trouvent dans l'*Ephedra vulgaris* et dont la première tient maintenant une place considérable dans la thérapeutique. Nous avons effectué la première synthèse de ces alcaloïdes et confirmé la constitution indiquée par Ernst Schmidt (7). Je n'exposerai que l'une des deux synthèses réalisées (8). L'α-bromopropionaldéhyde, facile à obtenir, fournit, avec le gaz bromhydrique et l'alcool méthylique, une combinaison acétalique ; nous l'avons transformée en ψ-éphédrine racémique par l'action du dérivé magnésien du bromobenzène, puis de la méthylamine et enfin de l'acide bromhydrique. La *d*-ψ-éphédrine isolée dans le dédoublement de la base racémique, était identique avec l'alcaloïde naturel. Par transposition de la *d*-ψ-éphédrine fut obtenue aussi la *l*-éphédrine synthétique.

$(Br)(OCH^{3})CH-CH(Br).CH^{3}$ → $C^{6}H^{5}-CH(OCH^{3})-CH(Br).CH^{3}$ →

$C^{6}H^{5}-CH(OCH^{3})-CH(NH.CH^{3}).CH^{3}$ → $C^{6}H^{5}-CH(OH)-CH(NH.CH^{3}).CH^{3}$

Ephédrine (ψ-éphédrine)

Enfin la capsaïcine peut être rapprochée des phényléthylamines. Elle se trouve dans les fruits de capsicum (dans le paprika) où elle représente la saveur pimentée. Cette substance n'est pas une vraie base, mais on la place tout de même parmi les alcaloïdes avec le constituant actif du poivre, la pipérine. Nelson, ainsi que nous, a éclairci la constitution (9) de ce composé qui a été reconnu comme une amide issue d'un acide décylénique et de la vanillylamine. Nous avons réussi à préparer artificiellement la capsaïcine avec la méthode suivante (10) ;

CH^3 CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3
CH	CH	CH	CH	CH
CH^2	CH^2	CH^2	CH	CH
Zn.I	CO	CHOH	‖ CH	‖ CH
+ →	CH^2 →	CH^2 →	CH^2 →	CH^2
CO.Cl	CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
CH^2	COOH	COOH	COOH	CO
CH^2				NH
$COOC^2H^5$				CH^2
			Capsaïcine	C^6H^3(—OCH^3)(OH)

L'action de l'iodure de zinc-isobutyle sur le chlorure de l'éther monoéthylique adipique donnait le méthyl-8-nonanone-6-oïque-1. L'oxyacide provenant de la réduction de cet acide cétonique fournissait avec le gaz bromhydrique l'acide bromé correspondant et l'éther méthylique de celui-ci chauffé avec la quinoléine conduisait à l'éther méthylique le méthyl-8-nonène-6-oïque-1. Du chlorure de cet acide non saturé et de la vanillylamine, nous obtenions la capsaïcine synthétique provoquant une excitation intense des muqueuses; un millionième de gramme de capsaïcine dans une goutte d'eau produisait sur la langue une sensation de brûlure persistante.

Dans un nombre considérable d'alcaloïdes se trouve le noyau bicyclique de l'isoquinoléine. La synthèse des isoquinoléines naturelles simples a été réalisée par la condensation des phénylêthylamines avec le formaldéhyde. L'hydrohydrastinine que nous avons retirée des tubercules du *Corydalis cava* se forme (11) par l'action du formaldéhyde sur l'N-méthyl-homopipéronylamine :

CH^2<(O)(O)>C^6H^3—CH^2—CH^2—$NH.CH^3$ + CH^2O → CH^2<(O)(O)>C^6H^2<(CH^2—CH^2)(CH^2)>N.CH^3

Hydrohydrastinine.

L'anhalamine, qui accompagne dans la plante la mezcaline déjà

mentionnée, a été synthétisée (12) à partir de la diméthyl-3.4-homogallylamine difficile à préparer :

CH^2 CH^3O CH^3O CH^2 NH^2 HO + CH^2O → CH^3O CH^3O NH HO

Anhalamine

L'action des aldéhydes plus compliqués sur les homoamines ne donne pas de bons rendements en bases isoquinoléiques ; quoique ce soit vraisemblablement la voie de la synthèse de ces alcaloïdes dans l'organisme végétal, cette méthode est sans intérêt pour la synthèse au laboratoire.

Parmi les méthodes synthétiques dont nous disposons pour la préparation des isoquinoléines une place spéciale doit être réservée à la synthèse de Bischler et Napieralski (3). Voici la suite de ces réactions ; les dérivés N-acylés des phényléthylamines chauffés,

CH^2 CH^2 NH OC R → N C R

au sein du toluène ou du xylène bouillant, avec l'acide phosphorique anhydre, fournissent par fermeture de la chaîne des dérivés de la dihydro-3.4-isoquinoléine. Quoique le principe de cette méthode ait été publié en 1893, ce n'est que 16 ans plus tard que Pictet (13) a obtenu le premier dérivé naturel de l'isoquinoléine suivant la méthode de Bischler et Napieralski. On ne reconnaît pas assez que, de la notion première d'une méthode synthétique à son application dans la formation d'un alcaloïde artificiel, il y a bien des difficultés à franchir. Nos devanciers dans ce domaine synthétique ont observé le plus souvent que la cyclisation des dérivés N-acylés des phényléthylamines est très facilitée lorsque le noyau benzénique porte, dans certaines positions, des groupes phénoliques libres ou méthylés. En l'absence de telles substitutions favorables à la réaction, les bases cycliques sont obtenues avec un rendement minime. Nous avons constaté (14) que la seule augmentation de la température de réaction jusqu'au point d'ébullition du tétrahydronaphtalène (env. 200°) donne de bons résultats pour les dihydroisoquinoléines cherchées, même dans les cas où les résultats au sein du xylène ne sont pas favorables. Comme nous avons réussi en outre à effectuer la déshydrogénation des dihydro-3.4-isoquinoléines (14, 15, 16) par l'amiante palladiée ou le noir de palladium, les vraies bases isoquinoléiques sont obtenues maintenant d'une manière aussi simple que les quinoléines préparées facilement d'après la méthode de Skraup (17).

Pour la synthèse de la carnégine (18), ou pecténine (19), que Heyl (20) a retirée d'un cactus arborescent du genre *Cereus*, nous avons préparé l'N-acétyl-homovératrylamine; par cyclisation avec l'acide phosphorique anhydre elle a fourni la méthyl-1-diméthoxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine dont l'iodométhylate réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique conduisait à la carnégine:

Carnégine (pecténine)

D'une manière analogue (21) nous obtînmes l'anhalonine et la lophophorine à partir de l'homomyristicylamine:

Lophophorine.

Anhalonine.

Pour la synthèse de l'anhalonidine et de la pellotine (22) nous avons préparé l'α-(diméthoxy-3.4-acétoxy-5-phényl)-β-acétylamino-éthane qui fut cyclisé par l'acide phosphorique anhydre. La réduction de la base isoquinoléique ou de son iodométhylate donnait respectivement l'anhalonidine ou la pellotine:

Pellotine.

Anhalonidine.

La cyclisation de phényléthylamines aussi compliquées peut fournir deux isomères et ii n'est pas toujours simple de se décider entre les deux possibilités. J'ai démontré il y a quelque temps (23) que la pellotine et l'anhalonidine possèdent les formules sus-mentionnées et non pas les autres formules possibles.

On voit par l'exemple de ces bases des Cactées que les alcaloïdes d'une même famille botanique ont une constitution semblable. La présence simultanée des bases isoquinoléiques et des phényléthylamines nécessaires à leur synthèse permet de conclure que les premières sont formées dans la plante par fermeture de la chaîne avec le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde.

La plupart des autres dérivés naturels de i'isoquinoléine sont d'une constitution plus compliquée; ils dérivent de trois types de composés: le type de la laudanosine, celui de la berbérine et celui de l'aporphine.

Type de la laudanosine. Type de la berbérine. Type de l'aporphine.

On a retiré aussi des végétaux des bases isoquinoléiques d'autres types, mais leur synthèse n'a pas été réalisée jnsqu'à présent.

Les bases du type de la laudanosine sont obtenues par la cyclisation des dérivés N-acylés des homoamines. Pour la synthèse de

la laudanine qui se trouve dans l'opium, nous avons (24) chauffé l'amide issue de l'action de l'acide carbéthoxy-homo-isovanillique et de l'homovératrylamine avec l'acide phosphorique anhydre dans le xylène bouillant :

Laudanine.

L'iodométhylate de la base isoquinoléique non saturée donnait après réduction et saponification du groupement carbéthoxy la laudanine synthétique.

Pour parvenir à la laudanidine, forme gauche de la laudanine (25), qui est appelée aussi tritopine (26), nous avons chauffé la *l*-laudanosine, dont la préparation synthétique est due à Pictet (13), avec l'acide chlorhydrique en tube scellé à 100°, pendant quelques minutes. Nous avons recueilli ainsi (27) un mélange de bases phénoliques dont nous avons séparé la laudanidine active par cristallisation fractionnée.

Laudanosine. → Laudanidine (tritopine)

Une base isomère de la laudanidine est la codamine qui existe aussi dans l'opium en faible quantité. Noua en avons établi la constitution (28) ; pour effectuer la synthèse de la codamine racémique nous avons chauffé le chlorhydrate de papavérine à son point de fusion. Du chlorure de méthyle se dégage et une base phénolique est formée qui correspond à la formule II à cause d'une migration d'un groupe méthyle à l'azote. L'addition d'iodure de méthyle et enfin la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique fournissent la codamine racémique dont le dédoublement n'a pas réussi jusqu'à présent.

(II)

d. l.-codamine.

Pour la formation des bases de ce type dans la plante on pouvait envisager la condensation des homoamines avec un phénylacétaldéhyde substitué. Quoique la réaction avec le formaldéhyde donne de bons résultats au laboratoire, les aldéhydes plus compliqués ne sont condensés qu'avec difficulté. Pour la phytochimie des bases du type de la laudanosine, il était donc important d'effectuer la synthèse suivant la réaction présumée. Nous avons donc (30) combiné l'homovératrylamine avec l'aldéhyde homovératrique en une base de Schiff et, par chauffage en présence d'acide chlorhydrique, nous en avons retiré une petite quantité de tétrahydropapavérine.

Tétrahydropapavérine.

Malgré les difficultés de cette réaction, c'est-à-dire la saponification de la base de Schiff et la résinification facile de l'aldéhyde, nous avons constaté qu'il est possible de réaliser la synthèse suivant le schème supposé pour la formation naturelle.

La papavérine, un alcaloïde de l'opium dont la constitution a été établie par Goldschmiedt (31), fut synthétisée pour la première fois par Pictet et Gams (32). Ces auteurs furent obligés d'employer une voie détournée parce qu'ils n'ont pas réussi à déshydrogéner la dihydro-3.4-papavérine en papavérine. Nous avons trouvé (16) que cette déshydrogénation peut être réalisée en chauffant la dihydro-3.4-papavérine à 200° avec du palladium ou de l'amiante palladiée.

CH^3O, CH^3O, N, CH^2, OCH^3, OCH^3 $\xrightarrow{Pd}$ CH^3O, CH^3O, N, CH^2, OCH^3, OCH^3

Papavérine.

Un deuxième groupe plus compliqué d'alcaloïdes isoquinoléiqnes est celui de la berbérlne. Ces bases se trouvent souvent dans le règne végétal, soit comme composés tétrahydrogénés optiquement actifs, soit comme sels jaunâtres des bases quaternaires intervenant dans la couleur des plantes. Pictet (33) publia le premier une synthèse de la tétrahydroberbérine, longtemps tenue pour irréprochable ; elle consistait en la condensation d'une base très semblable à la tétrabydropapavérine avec l'aldéhyde formique et Pictet l'interprétait d'après le schème suivant :

CH^2 (O, O), NH, CH^2, OCH^3, OCH^3 + CH^2O → CH^2 (O, O), N, OCH^3, OCH^3

L'expérience a révélé plus tard à Perkin (34) et à nous-même que le formaldéhyde s'attache dans nne position différente :

CH^2 (O, O), NH, CH^2, OCH^3, OCH^3 + CH^2O → CH^2 (O, O), N, OCH^3, OCH^3

En même temps que Perkin (35) nous avons publié une synthèse (36) qui conduisait réellement à la tétrahydroberbérine. L'amide formée avec l'acide méconine-carbonique et l'homopipéronylamine donnait par chauffage dans l'oxychlorure de phosphore

une base isoquinoléique non saturée; celle-ci réduite fournit l'oxyberbérine dont nous obtînmes par réduction électrolytique avec une cathode en plomb la tétrahydroberbérine. La déshydrogénation de la base tétrahydrogénée conduisait aux sels quaternaires de la berbérine.

Oxyberbérine.

Un alcaloïde semblable à la berbérine, la palmatine, se trouve sous forme de sel quaternaire dans la racine de colombo (*Jateorhiza palmata*) (37) et dans le *Berberis vulgaris* (38); la base tétrahydrogénée a été retirée des tubercules du *Corydalis cava* (39). Nous avons réussi à effectuer la transformation de la berbérine, dont la synthèse a été mentionnée ci-dessus, en palmatine, ce qui est une synthèse totale de ce composé. Le groupe méthylénique de la tétrahydroberbérine est éliminé par chauffage de la base avec le méthylate de sodium en tube scellé (40). La base diphénolique qui en résulte fournit, par méthylation, la tétrahydropalmatine :

Tétrahydroberbérine.

CH^3O— CH^3O— N —OCH^3 —OCH^3

Tétrahydropalmatine.

Dans ces transformations nous avons méthylé quelquefois les bases phénoliques avec le diazométhane. Nous avons constaté avant Meerwein (41) que la méthylation est facilitée par la présence de l'alcool méthylique.

L'élimination du groupe méthylénique est plus aisée lorsqu'on chauffe non pas avec le méthylate de sodium, mais avec l'acide sulfurique peu dilué en présence de phloroglucine qui s'empare de l'aldéhyde formique libéré. Tollens, Weber et Clowes (42) ont fait usage de cette réaction pour la détection et le dosage du groupement oxyméthylénique; nous nous sommes préoccupés surtout de l'isolement des phénols formés et nous avons trouvé (43) les conditions d'un bon rendement. Cette méthode qui est maintenant un moyen pratique pour l'élimination préalable du groupe oxyméthylénique, nous a permis de réussir dans le cas présent. La berbérine (36) et la tétrahydroberbérine (44) ont fourni les dérivés phénoliques par la phloroglucine et l'acide sulfurique; par méthylation au diazométhane en solution dans le méthanol, ils ont donné respectivement la palmatine ou la tétrahydropalmatine. C'est ainsi que la constitution de la palmatine fut parfaitement élucidée.

O CH^2 O N OH —OCH^3 —OCH^3 → HO— HO— N OH —OCH^3 —OCH^3 →

Berbérine.

CH^3O— CH^3O— N OH —OCH^3 —OCH^3

Palmatine.

Dans les tubercules du *Corydalis cava* se trouve la *d*-tétrahydropalmatine (39). Nous l'avons préparée à partir de la *d*-tétrahydro-

berbérine qui, par l'action de l'acide sulfurique selon notre méthode a donné une base diphénolique (44), laquelle, méthylée dans les conditions susdites, a fourni la tétrahydropalmatine optiquement active. Elle était identique à la base obtenue par dédoublement de la tétrahydropalmatine racémique à l'aide de l'acide tartrique en milieu alcoolique (45).

Il existe aussi des dérivés de la palmatine partiellement déméthylés dans les plantes, tels que la colombamine (46) et l'iatrorrhicine (37) qui ont été retirées de la racine de colombo et du *Berberis vulgaris* (38). Ces bases furent obtenues par synthèse, de la manière suivante : la berbérine fut transformée par l'acide sulfurique et la phloroglucine en base diphénolique dont la méthylation partielle donna la colombamine et l'iatrorrhicine (36).

Colombamine.

Iatrorrhicine.

Les dérivés tétrahydrogénés dextrogyres de ces bases ont été retirés du *Corydalis cava* (47). Ils ont été synthétisés (48) de même à partir de la *d*-canadine ou *d*-tétrahydroberbérine (49) qui se trouve aussi dans la même plante (11) ; on les appelle *d*-tétrahydrocolombamine et corypalmine :

d-tétrahydrocolombamine.

Corypalmine.

Récemment nous avons obtenu par synthèse encore plusieurs alcaloïdes du type de la berbérine : la *l*-tétrahydroépiberbérine ou sinactine (50), constituant basique du *Sinomenium acutum* (51), isolée dans le dédoublement de la *d.l*-tétrahydroépiberbérine ; la

eoptisine du *Coptis japonica* préparée par l'action dn chlorure de méthylène et du métbylate de sodium sur la palmatine déméthylée (52) :

Sinactine.

Coptisine.

Une autre synthèse de la tétrahydrocoptisine est partie de la protopine réduite par l'amalgame de sodium en un carbinol dont le chlorométhylate donnait (52) la tétrahydrocoptisine par distillation dans le vide :

Protopine.

Tétrahydrocoptisine.

La *d*-tétrahydrocoptisine est un alcaloïde du *Corydalis cava* (11) ; nous réussîmes à dédoubler la base racémique (11). La nandinine, de la *Nandina domestica*, a été obtenue par dédoublement de son racémique, la tétrahhydroberberrubine, en ses composants actifs (45) :

CH^2 O O N —OH —OCH^3

Nandinine.

Quant à la formation naturelle des bases du type de la berbérine qu'on a trouvé si souvent dans les plantes, on peut songer à une condensation de bases du type de la tétrahydropapavérine avec le formaldéhyde. Réalisant ce procédé au laboratoire, on reconnaît (53) que la tétrahydropapavérine ne conduit pas à la tétrahydropalmatine, mais à une base isomère de formule III, parce que le formaldéhyde réagit de l'autre manière possible :

CH^3O— CH^3O— N —OCH^3 OCH^3

(III)

Il est donc très intéressant de constater qu'on obtient la tétrahydropalmatine lorsqu'on remplace la tétrahydropapavérine par la base tétraphénolique correspondante (tétrahydropapavéroline). Par condensation avec le formaldéhyde, la tétrahydropapavéroline forme (54) un mélange de bases phénoliques; nous avons pu

HO— HO— NH CH^2 —OH —OH + CH^2O → HO— HO— N —OH —OH → CH^3O— CH^3O— N —OCH^3 —OCH^3

Tétrahydropapavéroline. Tétrahydropalmatine.

isoler des produits de la méthylation par le diazométhane, en présence de l'alcool méthylique, la tétrahydropalmatine désirée.

De ces résultats expérimentaux on acquiert l'opinion que la plante, pour former les bases cycliques du type de la berbérine, ne cyclise pas les alcaloïdes méthylés, mais les bases phénoliques correspondantes, peut-être partiellement méthylées, qui sont plus

propres à de telles réactions, la méthylation s'achevant après la transformation en berbérines.

En analogie avec cette réaction, nous avons effectué la synthèse de la corydaline qui est la base principale du *Corydalis cava*. Pour cela nous avons réduit (55) la méthylène-papavérine, formée par l'action du formaldéhyde sur la papavérine (56), en méthyltétra-

Méthylènepapavérine

Corydaline (mésocorydaline).

hydropapavérine; la déméthylation de celle-ci, puis la condensation avec l'aldéhyde formique ont fourni un mélange de bases tétraphénoiiques dont nous avons retiré, après méthylation, la corydaline racémique et son stéréoisomère, la mésocorydaline (57).

La corybulbine et l'isocorybulbine, qui accompagnent la corydaline dans le *Corydalis cava*, ont été obtenues par la saponification partielle de la corydaline (58) :

Corybulbine.

Isocorybulbine.

Un autre groupe important d'alcaloïdes dérive d'un noyau isoquinoléique créé sur un squelette de phénanthrène, système polycyclique qu'on appelle l'aporphine. Il y en a parmi eux qui sont intéressants par leur action physiologique; l'apomorphine, par exemple, a quelques emplois en médecine. Nous avons élucidé la constitution de plusieurs de ces bases, puis nous avons réalisé leur synthèse.

Quoiqu'il n'y ait pas eu d'hésitation sur la méthode dont il fallait faire usage, le but ne fut atteint qu'avec difficulté. Voici le principe de la synthèse appliquée à l'exemple de l'éther diméthylique de l'apomorphine :

Éther diméthylique de l'apomorphine.

L'éther diméthylique de l'apomorphine devait se former d'après la synthèse du phénanthrène de Pschorr, c'est-à-dire par l'action de la poudre de cuivre sur le dérivé diazoïque de cette tétrahydro-isoquinoléine N-méthylée, substituée par un noyau benzénique compliqué. Ni Pictet et Kay, ni Kondo n'ont réussi cette cyclisation. Après quelques essais infructueux, mon collaborateur le Dr Hromatka et moi, nous avons réussi à obtenir l'éther diméthylique de l'apomorphine racémique d'après la méthode mentionnée (60). A la même époque Pschorr a décrit également une synthèse de cette base intéressante (61).

De semblable manière nous avons préparé l'éther méthylique de la bulbocapnine (62) et l'éther diméthylique de la corytubérine (63); nous les avons dédoublés en corps optiquement actifs et identifiés avec les dérivés des composés naturels qui se trouvent (64) dans le *Corydalis cava* :

Éther méthylique de la bulbocapnine. Éther diméthylique de la corytubérine.

Enfin nous avons réalisé la synthèse de la corydine à partir de l'éther méthylique de la bulbocapnine (65) :

Corydine.

Nous avons maintenant terminé l'exposé des synthèses des iso-quinoléines et nous nous dirigeons vers la préparation artificielle de quelques types d'alcaloïdes aberrants.

Un dérivé de la guanidine de constitution remarquable est la galégine que G. Tanret a trouvé dans le *Galega officinalis* (66). Elle se rapproche de la synthaline et d'autres substances qui ont été proposées pour la lutte contre le diabète. Barger (67) et nous-même (68) avons reconnu la constitution de cette base. Pour en réaliser la synthèse nous avons condensé (69) le diméthyl-β-chloro-éthylcarbinol, facilement accessible, avec la phtalimide potassée, en chauffant à 200° environ, ce qui donnait la β-isoamylénylphtalimide. L'amine obtenue par hydrolyse a été condensée avec la cyanamide disodique, ce qui fournit la galégine :

$$(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.Cl \rightarrow (CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.N<(CO)_2C_6H_4 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.NH_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH.CH_2.N{=}C<(NH_2)_2$$

Galégine.

Dans certaines espèces de moutarde se trouve un produit alcaloïdique, la sinapine, qui est un éther de la choline. Les éthers de cette base quaternaire ont suscité un vif intérêt depuis qu'ils ont été découverts dans les lécithines et depuis que Guggenheim a observé l'action particulièrement forte sur le cœur de quelques substances de cette série. Par ses recherches soignées, Gadamer (70) a reconnu que la sinapine est l'éther-sel de l'acide sinapique et de la choline et nous avons pu démontrer par la synthèse l'exactitude de ses conclusions (71). En suivant une méthode compliquée nous avons réussi d'abord à préparer par synthèse l'acide sinapique ; l'éthérification directe de la choline a échoué. Nous avons alors fait réagir le chlorure de l'acide sinapique acétylé sur le N-diméthylamino-éthanol, saponifié le groupe acétyle et traité l'éther-sel obtenu par l'iodure de méthyle. Ce sel était identique avec l'iodure de la sinapine naturelle :

$$(CH_3O)_2(HO)C_6H_2.CH{=}CH.COCl + HO.CH_2.CH_2.N<(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$(CH_3O)_2(HO)C_6H_2.CH{=}CH.COO.CH_2.CH_2.N<(CH_3)_2 \rightarrow$$

$CH{=}CH.COO.CH^2.CH^2.N(CH^3)_3I$

CH^3O — OCH^3 — OH

Iodure de sinapine.

Un alcaloïde dont les actions physiologiques sont bien connues des fumeurs est la nicotine. La première synthèse de cet alcaloïde, basée sur la constitution indiquée par Pinner (72) résulte des belles recherches de Pictet (73). Mais dans cette synthèse interviennent des réactions de pyrogénation qui laissent, comme on sait, des incertitudes et, parce que la nicotine, contre notre attente, n'est pas stable vis-à-vis des oxydants, nous avons effectué une nouvelle synthèse qui a permis de vérifier les résultats de Pictet et prenait le cours suivant (74). Le nicotate d'éthyle est condensé avec la N-méthylpyrrolidone ; la cétone chauffée avec l'acide chlor-

$-CO.OC^2H^5$ + CH^2-CH^2, CO, CH^2, N, CH^3 → $-CO.CH.CH^2$, CO, CH^2, N, CH^3 →

$-CO.CH^2.CH^2$, CH^2, HN, CH^3 → CH^2——CH^2, $-CHOH$, CH^2, HN, CH^3 →

$CH^2.CH^2$, $-CHI$, CH^2, HN, CH^3 → $CH^2.CH^2$, CH, CH^2, N, CH^3

Nicotine.

hydrique donne la β-pyridyl-γ′-méthylamino-*n*-propylcétone, qui est réduite en alcool correspondant. Cet aminoalcool est transformé par l'acide iodhydrique concentré en son iodure qui perd l'acide iodhydrique en milieu alcalin pour donner la nicotine racémique.

Nous avons trouvé un nouveau groupe caractéristique d'alcaloïdes dans les pyridones qui dérivent de l'α-oxy- ou γ-oxypyridine et se rattachent aux pyrones. Les pyrones sont également très

répandues dans le règne végétal et sont transformées le plus souvent par des réactions simples en pyridones. Ce sont peut-être de tels procédés qui forment les pyridones dans l'organisme végétal. Les pyridones sont intéressantes aussi à cause des phénomènes de tautomérie qu'elles montrent :

α-Pyridone. γ-Pyridone.

Un alcaloïde du type des pyridones est la ricinine qui est un constituant toxique des semences de ricin. Nous avons élucidé la constitution de ce composé (75) et trouvé la structure représentée par la formule IV qui contient un groupe cyané qu'on ne retrouve dans aucun autre alcaloïde connu. Des deux synthèses de la ricinine, effectuées avec George Koller, je ne décrirai que la première (76) :

(IV) Ricinine.

Par l'oxydation de la chloro-4-quinoléine nous obtenions l'acide chloro-4-pyridine-2.3-dicarbonique dont l'amide traitée avec l'hypobromite de sodium selon la méthode de Hofmann donnait l'acide amino-2-chloro-4-pyridine-carbonique-3. Le groupe amino fut transformé en oxhydryle par l'action de l'acide nitreux ; l'oxyacide traité par le pentachlorure de phosphore, puis par l'ammoniac fournissait l'amide de l'acide dichloro-2.4-pyridinecarbonique-3. L'amide a été déshydratée par l'oxychlorure de phosphore, ce qui donnait

le nitrile correspondant et celui-ci, chauffé avec le méthylate de sodium, fournissait la diméthoxy-2.4-cyano-3-pyridine; cette substance chauffée 10 heures à 120°, seule ou avec de l'iodure de méthyle, se transformait en cyano-3-méthoxy-4-méthyl-1-pyridone-2, parfaitement identique à la ricinine naturelle.

Une autre pyridone naturelle est l'échinopsine qui se trouve dans des plantes du genre *Echinopsis* (77). Nous avons reconnu que c'est la N-méthylquinolone-4 et nous l'avons reproduite par méthylation de l'oxy-4-quinoléine (78) :

OH — N → O — N — CH^3 Echinopsine.

Dans l'écorce d'angusture, utilisée en médecine pour ses propriétés fébrifuges et employée aussi dans la fabrication des amers, se trouve une série d'alcaloïdes dont nous avons étudié la dégradation et la synthèse. Ces bases dérivent, en tant qu'elles ont été examinées jusqu'à présent, de la quinoléine. Fait digne de remarque on a trouvé (79) dans cette écorce, la quinoléine elle-même, qui jusqu'ici n'avait pas été rencontrée dans les végétaux. On y a trouvé ensuite la méthyl-2-quinoléine, la *n*-amyl-2-quinoléine et une simple quinolone, la N-méthyl-quinolone-2 (79). La majeure partie des matières basiques de l'écorce d'angusture dérive d'un noyau quinoléique substitué en position 4 par un oxhydryle libre ou méthylé et portant en position 2 des radicaux divers :

N — Quinoléine.

N — CH^3 — Méthyl-2-quinoléine.

N — $CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ — *n*-Amyl-2-quinoléine.

N — CH^3 — CO — N-Méthylquinolone-2.

OCH^3 — N — $CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ — *n*-Amyl-2-méthoxy-4-quinoléine.

OCH^3 — N — $CH^2.CH^2$ — O — CH^2 — O — Cusparine.

OCH^3 — N — $CH^2.CH^2$ — OCH^3 — OCH^3 — Galipine.

OH | OCH³ | —CH².CH²— | —OCH³ | N

Galipoline.

Nous avons trouvé par exemple la *n*-amyl-2-méthoxy-4-quinoléine (80); nous avons reconnu la cusparine (81) comme l'homopipéronyl-2-méthoxy-4-quinoléine (82), la galipine comme l'homovératryl-2-méthoxy-4-quinoléine (83), la galipoline comme l'homovératryl-2-oxy-4-quinoléine (84). Toutes ces bases furent préparées par la même méthode synthétique ; voici par exemple le cas de la cusparine :

OCH³ | —CH³ | N + O—CH² | OCH— | —O →

OCH³ | O—CH² | —CH=CH— | —O | N → OCH³ | O—CH² | —CH².CH²— | —O | N

Cusparine.

La méthyl-2-méthoxy-4-quinoléine qui est facilement préparée à partir de l'aniline et de l'éther acétylacétique est condensée avec le pipéronal en une base non saturée qui est transformée en cusparine par hydrogénation catalytique. Puisque les bases de l'écorce d'angusture sont d'une constitution très voisine on peut supposer que la formation de ces matières dans la plante passe par un stade commun, probablement un dérivé de l'acide anthranilique lequel condensé avec les divers réactifs de la plante, engendre les différents produits finaux.

Je rapporterai encore la synthèse de l'harmaline et de l'barmine qui sont les constituants basiques du *Peganum harmala* (85) et de quelques plantes tropicales (86). L'harmine a pris récemment une importance particulière en raison des services qu'elle rend dans le traitement du parkinsonisme (87). L'éclaircissement de la constitution de cet alcaloïde est dû surtout aux recherches de Perkin (88). J'ai pu réaliser avec le Dr Lederer, non seulement une synthèse de l'harmaline et de l'harmine (89), mais nous avons trouvé une méthode générale pour la préparation des composés qui appartiennent aux 4-carbolines (90).

Pour la synthèse de l'harmine on a soumis la méthoxy-3-phénylhydrazine et l'acétal du γ-aminobutyraldéhyde à la réaction de Fischer pour obtenir la méthoxy-6-tryptamine ; le dérivé N-acétylé de cette base chauffé avec l'acide phosphorique anhydre au sein

Harmaline.

Harmine.

Harmane (Aribine) (Loturine).

du xylène fut cyclisé d'une manière semblable à la synthèse des dihydroisoquinoléines, ce qui conduit à l'harmaline. Cette harmaline chauffée en présence de noir de palladium est déshydrogénée en harmine.

Nous avons de même préparé l'harmane à partir de la phénylhydrazine. L'harmane ne se trouve pas dans le *Peganum harmala*, elle a été découverte dans la dégradation de l'harmine (91). Nous avons pu montrer qu'elle est identique à deux alcaloïdes, l'aribine (92) qui se trouve dans l'écorce d'une rubiacée et la loturine (93) de l'écorce du *Symplocos racemosa*.

D'une manière semblable Y. Asahina a préparé, quelques années auparavant, des phényl— et benzyl-carbolines (94) Cette méthode de cyclisation est d'une application générale et sera peut-être importante pour la fabrication de médicaments.

***

Avant de terminer, je me permets de mentionner qu'un certain nombre de nos travaux sur les alcaloïdes ont été réalisés sur des quantités extrêmement petites. Ainsi nous avons élucidé la constitution de la *d*-tétrahydrocolombamine dont nous possédions seulement un centigramme. Des travaux partant de deux décigrammes de matière ont été souvent terminés avec succès. Ce n'était point par principe que nous voulions travailler avec de telles quantités ; la situation délicate des instituts scientifiques en Autriche en était la cause. Le plus souvent les moyens les plus nécessaires nous manquaient et on comprend que l'approvisionnement en alcaloïdes, en général très coûteux, était la source de grandes difficultés. Au début, j'osais à peine aborder des problèmes pour

lesquels je n'avais pas beaucoup de matière: avec le temps mon ardeur a augmenté et finalement nous avons disposé d'une méthode de travail microchimique préparatif et quantitatif mise au point dans mon laboratoire. Les Sciences comme les Arts ne peuvent réussir sans secours suffisant, mais quelquefois la pénurie est cause de progrès. Le travail préparatif microchimique, que nous effectuons maintenant sans difficulté, a déjà, et prendra encore, une importance considérable dans la biochimie ; l'isolement de beaucoup de matières, en grandes quantités, comme les hormones et les vitamines, est souvent impraticable; seule l'adaptation de ces méthodes de travail sur les plus petites quantités rendra possible le succès dans ces domaines de recherche.

Bibliographie.

(1) J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 1293.
(2) L. Bouveault et A. Wahl, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 1147.
(3) A. Bischler et B. Napieralski, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, t. **26**, p. 1903.
(4) E. Späth, *Monatsh. Chem.*, 1919, t. **40**, p. 129.
(5) E. Léger. *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 108.
(6) E. Späth et Ph. Sobel, *Monatsh. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 77.
(7) E. Schmidt et collab., *Arch. Pharmaz.*, 1905, t. **243**, p. 73, 1915, t. **253**, p. 52.
(8) E. Späth et R. Göhring, *Monatsh. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 319.
(9) E. K. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 1115 ; 1920, t. **42**, p. 597. — F. Felmayer, 1923, *Dissertation Vienne*.
(10) E. Späth et S. F. Darling, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 737.
(11) E. Späth et P. L. Julian, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p 1131.
(12) E. Späth et H. Röder, *Monatsh. Chem.*, 1922, t. **43**, p. 93.
(13) A. Pictet et M. Finkelstein, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909 t. **42**, p. 1979; *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 925.
(14) E. Späth, F. Berger et W. Kuntara, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 134.
(15) E. Späth et A. Burger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1927, t. **60**, p. 704.
(16) E. Späth et N. Polgar, *Monatsh. Chem.*, 1929, t. **51**, p. 190.
(17) Zd. H. Skraup, *Monatsh. Chem.*, 1880, t. **1**, p. 316.
(18) E. Späth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 1021.
(19) E. Späth et F. Kuffner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 2242.
(20) G. Heyl, *Arch. Pharmaz.*, 1901, t. **239**, p. 459.
(21) E. Späth et J. Gangl, *Monatsh. Chem.*, 1923, t. **44**, p. 103.
(22) E. Späth, *Monatsh. Chem.*, 1922, t. **43**, p. 477.
(23) E. Späth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. **65**, p. 1778.
(24) E. Späth et N. Lang, *Monatsh. Chem.*, 1921, t. **42**, p. 273.
(25) E. Späth et E. Brrnhauer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **56**, p. 200.

(26) E. SPÄTH et R. SEKA, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 1272.
(27) E. SPÄTH et A. BURGER, *Monatsh. Chem.*, 1926, t. **47**, p. 733.
(28) E. SPÄTH et H. EPSTEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 2791.
(29) E. SPÄTH et H. EPSTEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 334.
(30) E. SPÄTH et F. BERGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 2098.
(31) G. GOLDSCHMIEDT, *Monatsh. Chem.*, 1888, t. **9**, p. 778.
(32) A. PICTET et A. GAMS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, t. **42**, p. 2943.
(33) A. PICTET et A. GAMS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1911, t. **44**, p. 2480.
(34) R. D. HAWORTH, W. H. PERKIN et J. RANKIN, *J. Chem. Soc., London*, 1924, t. **125**, p. 1686.
(35) W. H. PERKIN, J. N. RAY et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc., London*, 1925, t. **127**, p. 740.
(36) E. SPÄTH et H. QUIETENSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 2267.
(37) K. FEIST, *Arch. Pharmaz.*, 1907, t. **245**, p. 586.
(38) E. SPÄTH et N. POLGAR, *Monatsh. Chem.*, 1929, t. **52**, p. 117.
(39) E. SPÄTH, Er. MOSETTIG et O. TRÖTHANDL, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, t. **56**, p. 875.
(40) E. SPÄTH et N. LANG. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1921, t. **54**, p. 3064.
(41) H. MEERWEIN, *Liebigs Ann. Chem.*, 1930, t. **484**, p. 1.
(42) B. TOLLENS et G. H. A. CLOWES, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 2841. — B. TOLLENS et K. WEBER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1897, t. **30**, p. 2510. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1897, t. **299**, p. 316.
(43) E. SPÄTH et H. QUIETENSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 2267.
(44) E. SPÄTH et Er. MOSETTIG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 1496.
(45) E. SPÄTH et W. LEITHE, *Ber. dtsch. chem Ges.*, 1930, t. **63**, p. 3007.
(46) E. SPÄTH et G. BURGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 1486.
(47) E. SPÄTH et Er. MOSETTIG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, t. **56**, p. 875. — F. K. KNÖRCK, *Dissertation*, *Marburg* 1926.
(48) E. SPÄTH et Er. MOSETTIG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1927, t. **60**, p. 383. — J. GADAMER, E. SPÄTH et Er. MOSETTIG, *Arch. Pharmaz.*, 1927, t. **265**, p. 675.
(49) J. GADAMER, *Arch. Pharmaz.*, 1901, t. **239**, p. 648. — J. GADAMER et A. VOSZ, *Arch. Pharmaz.*, 1910, t. **248**, p. 43.
(50) E. SPÄTH et Edw. MOSETTIG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 2048.
(51) K. GOTO et H. SUDZUKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1929, t. **4**, p. 220.

(52) E. Späth et R. Posega, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 1029.
(53) A. Pictet et T. Quo Chou, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1916, t. **49**, p. 370.
(54) E. Späth et E. Kruta, *Monatsh. Chem.*, 1928, t. **50**, p. 341.
(55) E. Späth et N. Polgar, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 2787.
(56) W. Koenigs, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 3612.
(57) E. Späth et E. Kruta, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 1024.
(58) E. Späth et H. Holter, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1926, t. **59**, p. 2800.
(59) F. W. Kay et A. Pictet, *J. Chem. Soc., London*, 1913, t. **103**, p. 947. — R. Kondo, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1925, n° **519**, p. 2-4 ; *Chem. Zentralblatt*, 1925, t. **2**, p. 1764.
(60) E. Späth et O. Hromatka, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 325.
(61) H. Avenarius et R. Pschorr, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 321.
(62) E. Späth et O. Hromatka, *Ber. dtsch. chem Ges.*, 1828, t. **61**, p. 1334.
(63) E. Späth et O. Hromatka, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 1692.
(64) M. Freund et W. Josephi, *Liebigs Ann. Chem.*, 1893, t. **277**, p. 1. — J. J. Dobbie et A. Lauder, *J. Chem. Soc., London*, 1893, t. **63**, p. 485. — J. Gadamer et H. Ziegenbein, *Arch. Pharmaz.*, 1902, t. **240**, p. 19.
(65) E. Späth et F. Berger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 2038.
(66) G. Tanret, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1182.
(67) G. Barger et F. D. White, *Biochem. Journ.*, 1923, t. **17**, p. 827.
(68) E. Späth et S. Prokopp, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, t. **57**, p. 474.
(69) E. Späth et W. Spitzy, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 2273.
(70) J. Gadamer, *Arch. Pharmaz.*, 1897, t. **235**, p. 93, voir aussi L. v. Babo et M. Hirschbrunn, *Liebigs Ann. Chem.*, 1852, t. **84**, p. 10.
(71) E. Späth, *Monatsh. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 271
(72) A. Pinner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1883, t. **26**, p. 292.
(73) A. Pictet et A. Rotschy, *Ber. dtsch. chem Ges.*, 1904, t. **37**, p. 1225. — A. Pictet et P. Crépieux, *Ber. dtsch. chem Ges.*, 1898, t. **31**, p. 2018. — A. Pictet et P. Crépieux, *Ber. dtsch chem. Ges.*, 1895, t. **28**, p. 1904.
(74) E. Späth et H. Bretschneider, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 327.
(75) E. Späth et G. Koller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, t. **56**, p. 880.
(76) E. Späth et G. Koller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, t. **56**, p. 2454.
(77) M. M. Greshoff, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1900, t. **19**, p. 360.

(78) E. SPÄTH et A. KOLBE, *Monatsh. Chem.*, 1922, t. **43**, p. 469.
(79) E. SPÄTH et J. PIKL, *Monatsh. Chem.*, 1930, t. **55**, p. 352.
(80) E. SPÄTH et PIKL, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, t. **62**, p. 2244.
(81) W. KOERNER et C. BÖHRINGER, *Gazz. chim. Ital.* 1883, t. **13**, p. 363.
(82) E. SPÄTH et O. BRUNNER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, t. **57**, p. 1243.
(83) E. SPÄTH et H. EBERSTALLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, t. **57**, p. 1687.
(84) E. SPÄTH et G. PAPAIOANOU, *Monatsh. Chem.*, 1929, t. **52**, p. 129.
(85) F. GOEBEL, *Liebigs Ann. Chem.*, 1841, t. **36**, p. 363. — J. FRITZSCHE, *J. prakt. Chem.*, 1847, t. **41**, p. 31.
(86) F. ELGER, *Helv. chim. Acta*, 1927. t. **11**, p. 162. — O. WOLFES et K. RUMPF, *Arch. Pharmaz.*, 1928, t. **266**, p. 188.
(87) LEWIN, *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, 1928, t. **129**, p. 138.
(88) W. H. PERKIN et collab., *J. Chem. Soc., London*, 1912-1927.
(89) E. SPÄTH et E. LEDERER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 120.
(90) E. SPÄTH et E. LEDERER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, t. **63**, p. 2102.
(91) O. FISCHER, *Chem. Zentralblatt.*, 1901, t. **1**, p. 957.
(92) E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.*, 1919, t. **40**, p. 351.
(93) E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 401.
(94) Y. ASAHINA et S. OSADA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1926, n° **534**, p. 63.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 NOVEMBRE 1933.

Présidence de M. PALFRAY, *vice-président*.

M. le PRÉSIDENT informe l'Assemblée que le Conseil a décidé de remettre à notre collègue, M. F. March, la médaille Nicolas Leblanc en reconnaissance des services rendus à la Société : M. March a assumé la lourde charge de rédiger nos deux dernières tables décennales, à la satisfaction de tous nos Membres.

Sont présentés pour être Membres de la Société :

M. G. Edgard ROSA, Pharmacien, ancien Interne des Hôpitaux de Paris, 1, place Champerret, Paris, 17e, présenté par MM. Jacques MIDY et R. DELABY.

Mlle Marie-Louise DELWAULLE, Licenciée ès sciences, Assistante de Chimie générale à la Faculté des Sciences, 103, rue Barthélemy-Delespaul, Lille (Nord), présentée par MM. H. PARISELLE et F. FRANÇOIS.

M. Jacques LAUBR, Docteur ès sciences, ingénieur-chimiste, 8, rue de l'Avenir, Asnières (Seine), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. le Dr Paul LE GAG, Professeur de Chimie biologique à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes (Ille-et-Vilaine), présenté par Mlle M. T. FRANÇOIS et M. DELABY.

M. Francesco PIRRONE, Libero docente e aiuto universitario, Via Arcivescovado, 3, Pise, présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. G. HERMANN, Ingénieur-chimiste, 24, rue des Alouettes, Bruay-en-Artois (Pas-de-Calais), présenté par MM. MATIGNON et DELABY.

M. H. W. UNDERWOOD Jr, Assistant Professor of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, A. Massh. (U. S. A.), présenté par MM. T. L. DAVIS et DELABY.

M. André LÉVY, Ingénieur-chimiste I. C. P., Licencié ès sciences, 126, rue de la Pompe, Paris, 16e, présenté par M. G. DARZENS et R. DELABY.

M. Robert LEVAILLANT, Agrégé de l'Université, 25, rue de la République, Montmorency (S.-et-O.), présenté par MM. G. URBAIN et J. PERRIN.

M. Mladen PAIĆ, Docteur ès sciences, Institut Alfred Fournier, 25, boulevard Saint-Jacques, Paris, présenté par MM. G. URBAIN et H. PIED.

M. René GANGNEUX, Ingénieur E. P. C. I, 8, rue des Petits-Champs, Paris, 8e, présenté par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. Charles LAGNEAU, Ingénieur-chimiste, Expert près le Tribunal civil de la Seine, 3, rue Poirier, Saint-Mandé (Seine), présenté par MM. S. SABETAY et L. PALFRAY.

La Société a reçu les plis cachetés suivants :

N° 623, déposé le 10 août 1933 par MM. Jacques MIDY et G. Edgard ROSA; n° 624, déposé le 19 août 1933 par M. Philippe MALVEZIN; n° 625, déposé le 27 septembre 1933 par MM. J. F. DURAND et Max MOUSSERON; n° 626, déposé le 6 octobre 1933 par M. A. SEYEWETZ; n° 627, déposé le 7 novembre 1933 par M. R. GEOFFROY.

M. le PRÉSIDENT signale que le III° Congrès international technique et Chimique des industries agricoles se tiendra à Paris du 28 mars au 5 avril 1934. Les communications devront parvenir au Secrétariat du Congrès avant le 15 décembre 1933. Renseignements et programme : 156, boulevard Magenta, Paris, 10°.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

G. DUPONT. *La valence chimique*, 1 vol. in-8°, 117 pages; Delmas éditeur, Bordeaux, 1933.

LECOMTE DU NOÜY. *Méthodes physiques en biologie et en médecine*. 1 vol. in-8° de la collection : Actualités scientifiques et industrielles, Baillière, 1933.

J. AMIEL. *Sur la combustion lente du benzène*, 1 vol. in-8°, 172 p., Thèse, Paris, 1933.

L. DAUTREBANDE. *Les gaz toxiques* : physiologie, toxicologie, protection, thérapeutique, 1 vol. in-8°, 371 p.; Masson, éditeur, Paris, 1933.

J. RIBÉREAU-GAYON. *Etats, réactions, équilibres et précipitations du fer dans les vins. Casses ferriques*, 1 vol. in-8°, 102 p., Delmas, éditeur, Bordeaux, 1933.

E. BOUGY. *Chimisme de quelques hybrides de betteraves*, 1 vol. in-8°, 76 p.; Thèse, Paris, 1933.

A. MACHEBŒUF, H. CHEFTEL et M[lle] M.-L. THUILLOT. La valeur alimentaire des conserves, Bulletin n° 4 des Etablissements J. J. Carnaud, Forges de Basse-Indre (laboratoire de recherches biologiques), 1 vol. in-8°, 47 p., Paris, 1933.

C. J. VAN NIEWENBURG et M[lle] Ir. G. DULFER. *A short Manual of systematical qualitative Analysis by means of modern drop reactions*, 1 vol. in-8°, 88 p., D. B. Centen's Uitg. maatschappij (N. V.), Amsterdam, 1933.

J. MIKHAILENKO. *Introduction à l'analyse chimique* (en russe), 1 vol. in-8°, 180 p., 1933.

J. MIKHAILENKO. *Tableau de potentiels des piles d'oxydo-réduction* (en russe), 1 vol. in-8°, 80 p., 1933.

I. VLADESCU. *Contribution à l'étude de la composition chimique des tabacs*, récolte de 1929, extrait du Buletinal cultivarei si fermentarei tutunuliu, t. **21**, 1932.

I. VLADESCU, N. DIMOFTE et J. ZAPOROJANU. *L'influence de l'époque de transplantation sur la qualité du tabac, au point de vue chimique. Ibid.*

G. NILSSON. *Das Haupttheorem der Chemie*, 1 vol. in-16°, 16 p., Stockholm, 1933.

G. Assarsson. *Die Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser.*
Code for protection against lightning. Parts, I, II and III. Bureau of Standards, n° 17, Washington, 1933.

Sur la détermination du point de congélation des solutions concentrées.

M. A. Lalande signale qu'en solution concentrée, et surtout aux basses températures, les méthodes usuelles de détermination du point de congélation perdent leur précision et que la méthode suivante se trouve particulièrement avantageuse.

Comme pour réaliser une analyse thermique, on emploie un mélange de composition connue. On congèle partiellement la solution; et la température de disparition des derniers cristaux est décelée grâce à l'absorption de chaleur qui accompagne leur fusion.

On s'arrange, à l'aide d'une enceinte à température réglable, pour que l'extérieur n'échange pas de chaleur avec l'éprouvette et on maintient cette condition pendant toute la manipulation.

On produit à l'aide d'une résistance électrique, au sein même du complexe solide-liquide convenablement agité des quantités de chaleurs discontinues et connues — égales entre elles par exemple — et on attend, entre deux chauffes successives que le système reprenne un nouvel équilibre.

La température varie par paliers successifs.

Soit C la concentration de la solution initiale, m sa masse. Φ le phénomène thermique accompagnant la fusion de 1 g. de solide, α le coefficient angulaire de la courbe de congélation au point correspondant à la concentration C. μ la valeur en eau de l'éprouvette et de ses accessoires (thermomètre, agitateur, etc...) et K la chaleur spécifique de la solution.

Avant la fusion des derniers cristaux une quantité de chaleur Δq fournie à la solution provoque une élévatiou de température.

$$a^\circ = \frac{\Delta q}{\mathrm{K}m + \frac{\Phi}{|\alpha|\mathrm{C}} + \mu}$$

Après la disparition des derniers cristaux la même quantité de chaleur provoque une élévation de température de :

$$\mathrm{A}^\circ = \frac{\Delta q}{\mathrm{K}m + \mu}$$

La différence entre A et a est considérable, et après avoir obtenu une succession de paliers de température très voisins, on obtient une autre série de paliers beaucoup plus distants.

L'élévation de température B° correspondant à la chauffe qui provoque la disparition des derniers cristaux est intermédiaire entre A et a et la température cherchée est la température (absolue du dernier palier observé avant la montée B, majorée de la correction $a \times \frac{\mathrm{A} - \mathrm{B}}{\mathrm{A} - a}$.

Acétals et aldéhydes à fonction éther-oxyde dans la série aliphatique.

M. Rotbart communique ce qui suit :

Les dérivés sodés des alcools arylaliphatiques condensés avec $Br.CH^2\text{-}CH<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$ fournissent des acétals à fonction éther oxyde du type : $R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$, où R représente un alcoyle arylaliphatique.

Par hydrolyse avec SO^4H^2 dilué dans des conditions convenables, on obtient dans le cas des alcools primaires, les aldéhydes $R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CHO$ correspondants, avec de bons rendements.

Dans le cas des alcools secondaires, l'hydrolyse se fait à la fonction éther-oxyde. On n'obtient pas l'aldéhyde mais l'alcool de départ.

A plus forte raison dans le cas des alcools tertiaires c'est la fonction éther-oxyde qui s'hydrolyse et on obtient l'alcool de départ et non l'aldéhyde.

Lorsqu'il s'agit d'acétals dérivant des alcools β-phényléthylique, hydratropique, etc., ils sont plus stables en présence de SO^4H^2 et même avec une concentration en acide de 7 0/0, le rendement en aldéhyde est de l'ordre de 75 0/0.

Donc plus le noyau arylique est éloigné de la fonction éther-oxyde :

$$C_6H_5\text{—}CH^2.CH^2.O.CH^2.CH<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$$

plus cette fonction est solide vis-à-vis des agents acides d'hydrolyse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 133. — Quelques réactions du sélénium et de l'anhydride sélénieux; par E. MONTIGNIE.

1. *Sélénium.*

L'action du sélénium sur les solutions aqueuses de sels n'a fait l'objet que de quelques recherches. Action sur les persulfates (Levi, Migliorini, Ercolini) (1), sur l'hydrosulfite de sodium (Tschugajev et Chlopin) (2), sur les sels d'or à l'ébullition (Hall et Lenher) (3), sur les sels d'argent, (Garelli et Angeletti) (4), sur les sels cuivriques (Parkmann) (5).

Dans cette étude, nous allons passer en revue différentes réactions qui montrent l'action nettement réductrice du sélénium.

1. Le chlorure mercureux est réduit peu à peu à l'ébullition en mercure métal; la réaction est plus rapide en milieu chlorhydrique. Par contre, le chlorure mercurique n'est pas attaqué, même après ébullition prolongée.

2. Le chlorure ferrique, en solution étendue, est réduit partiellement à l'état de chlorure ferreux après une ébullition de 3 ou 4 heures.

3. Le chlorate de potassium n'est pas attaqué même après une longue ébullition; le bromate est assez facilement réduit, même par le sélénium gris, avec formation de brome.

L'acide iodique est déjà réduit par le sélénium rouge à froid beaucoup plus rapidement à chaud en donnant de l'iode suivant la réaction :

$$4IO^3H + 5Se + 3H^2O = 5SeO^3H^2 + 2I^2$$

Le sélénium gris ou métallique conduit à la même réaction mais plus lentement.

4. Le bichromate de potassium en milieu sulfurique est réduit après ébullition prolongée; de même le permanganate en présence d'acide sulfurique se décolore complètement à l'ébullition.

Le molybdate d'ammonium en solution sulfurique donne le bleu de molybdène (cation molybdyle MoO^{++}); le tungstate de sodium est réduit de même à l'ébullition en oxyde bleu W^2O^5.

5. Le ferricyanure de potassium se colore en vert foncé par ébullition avec le sélénium rouge.

2. *Anhydride sélénieux* SeO^2.

1. Wardlaw (*J. Chem. Soc.*, t. **121**, p. 1481, 1922) indique que le chlorure mercureux en milieu très acide donne en présence

(1) Lévi, Migliorini, *Gazz. Chem. Ital.*, 1908, t. 38, p. 583.
(2) Tschugajev et Chlopin, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 12..
(3) Hall et Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1902, t. 24, p. 918.
(4) Garelli et Angeletti, *Atti. Accad. Lincei*, 1922, t. 5, p. 51-11-440.
(5) Parkmann, *Chem. Ztg.*, t. 811, p. 1862.

d'anhydride sulfureux, du soufre et du chlorure mercurique, alors qu'en milieu très peu acide la réaction produit de l'acide sulfurique et du mercure.

Si nous répétons la même réaction dans les mêmes conditions avec l'anhydride sélénieux nous n'obtenons rien en milieu neutre mais en milieu acide il se forme de suite un précipité de sélénium rouge et du chlorure mercurique, réaction exactement inverse de celle de l'anhydride sulfureux :

$$Cl^2Hg^2 + 2SeO^2 + 2ClH = SeO^4H^2 + 2Cl^2Hg + Se$$

2. A l'inverse de l'oxyde de tellure, SeO^2 ne réagit pas sur les solutions d'acides tartrique, citrique, lactique.

Il réagit sur l'acide oxalique en donnant le composé (COOH. COOH)^{2}SeO^2 d'après Gassmann (7). Avec l'acide gallique à chaud, il n'y a pas formation de complexe mais réduction de l'anhydride en sélénium rouge.

3. Curtis et Burns (8) font observer que NH^3 précipite une solution amylique d'anhydride sélénieux en donnant naissance au composé : $O{=}Se{<}^{O\text{-}C^5H^{11}}_{ONH^4}$. Nous avons répété cette réaction avec divers alcools (alcool benzylique, alcools terpéniques). Avec ces derniers en particulier, en faisant passer du gaz ammoniac dans une solution alcoolique de l'alcool et de SeO^2 on obtient des précipités blancs de sélénites doubles :

Sélénites d'ammonium	et de	bornéol....	F. : 80-82°
—	—	menthol....	F. : vers 50°
—	—	terpine.....	F. : 98-99°

Ces corps sont hygroscopiques et au contact de l'eau ils se scindent en sélénite d'ammonium et alcool correspondant.

4. Nous avons signalé dans un précédent mémoire la facile réduction de l'anhydride sélénieux en sélénium rouge par les hydrazines : hydrazine, phénylhydrazine; par les composés contenant le groupement -NH-NH- : chlorhydrate de semicarbazide, cryogénine (9).

5. En présence d'acide azotique à chaud, l'anhydride sélénieux donne avec les composés pyrroliques et indoliques des réactions colorées caractéristiques (10).

(6) WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1481.
(7) GRASMANN, *J. Chem. Soc.*, 1917, t. **114**, p. 12.
(8) CURTIS et BURNS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 33.
(9) MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 127.
(10) MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 689.

N° 134. — Comparaison des réactions du cholestérol avec les acides sulfurique, sélénique, tellurique ;

par E. MONTIGNIE.

(2.3.1933.)

1. Si dans la réaction de Libermann, on remplace l'acide sulfurique par de l'acide sélénique concentré, il se produit au bout de 4 ou 5 minutes une coloration vert pâle se fonçant graduellement pour devenir vert intense comme dans le cas de l'acide sulfurique. Coloration maxima au bout d'une demi-heure. Par addition d'eau la coloration disparaît. Cette réaction se produit très tardivement avec le métacholestérol et le stigmastérol.

Avec l'acide tellurique à 50 0/0 on n'observe aucune coloration, l'acide étant insoluble dans un tel milieu.

2. En dissolvant du cholestérol dans le chloroforme et en ajoutant de l'acide sulfurique au mélange on obtient une coloration rouge (réaction de Salkowsky). Dans le cas de l'acide sélénique, au bout de quelques minutes, il y a formation d'un léger anneau rouge à la surface de séparation des deux liquides. Par agitation la couche supérieure devient rose pâle tandis que l'inférieure est incolore, puis la couche inférieure devient rose à son tour et au bout d'une demi-heure la couche supérieure est brune, l'inférieure reste rose.

La réaction est négative avec l'acide tellurique.

3. A froid, l'acide sulfurique concentré colore les cristaux de cholestérol en rouge. Avec l'acide sélénique concentré on constate une coloration grise virant au noir verdâtre. L'acide tellurique ne réagit pas.

4. En faisant agir dans un petit ballon l'acide sélénique à 42° B° (contenant environ 45 0/0 SeO^4H^2) à la température de 100° pendant 1 heure on n'observe qu'une légère formation de sélénium rouge et le cholestérol reste complètement inaltéré. La réaction est négative alors que dans le cas de l'acide sulfurique à 50 0/0 agissant dans les mêmes conditions, on obtient un mélange de cholestérylènes.

De même avec l'acide tellurique à 50 0/0 maintenu à l'ébullition pendant 1 heure il ne se produit aucune réaction ; mais si on mélange intimement une molécule d'acide cristallisé à 1 molécule de cholestérol et qu'on porte le tout à 170-180° pendant 1 2 heure on constate un brunissement de la masse. En reprenant par l'eau pour enlever l'acide, puis par l'alcool, on recueille une grande partie de cholestérol inchangé. Par dissolution de la masse brune dans le benzène on sépare du tellure provenant de la réduction de TeO^4H^2. Après évaporation du solvant, dissolution dans l'éther et addition d'alcool à 95° on précipite un composé blanc fusible de 188-193° qui n'est autre que le β-cholestérylène ou oxyde de cholestéryle se formant avec un rendement de 10 0/0 seulement. Le cholestérylène α fait totalement défaut.

N° 135. — Contributions à l'étude de l'acide 2.4.6-trinitrobenzoïque ; par Stefan SECAREANU.

(10.4.1933.)

Sous l'action de l'ammoniaque, l'acide 2.4.6-trinitrobenzoïque se transforme en majeure partie en trinitrobenzène symétrique. Ce fait a été encore une fois rencontré dans le cas du trinitrobenzaldéhyde, qui dans les mêmes conditions fournit le même produit. L'ensemble de ces phénomènes peut être expliqué à l'aide d'une théorie dont quelques détails sont exposés dans ce qui suit.

Dans un mémoire récent (1), j'ai démontré que le 2.4.6-trinitrobenzaldéhyde fournit sous l'action des amines aromatiques ou de l'ammoniaque, du trinitrobenzène symétrique. La réaction est très nette, de sorte qu'elle peut être utilisée pour obtenir rapidement de petites quantités de trinitrobenzène.

Mais l'intérêt de cette réaction est aussi d'ordre théorique car elle complète nos connaissances actuelles relatives à la stabilité des corps dont la structure est analogue, de sorte qu'à ce point de vue l'étude de ces derniers ne peut manquer d'une certaine importance.

Quoique je n'ai pas encore réussi à préciser la forme sous laquelle est éliminé le carbonyle et en attendant que ce point de la question soit le plus tôt possible élucidée, j'ai soumis à l'action de l'ammoniaque, tout en restant dans les mêmes conditions, l'acide trinitrobeuzoïque, afin de contrôler si cette substance analogue au trinitrobenzaldéhyde, se comporte comme ce dernier. De cette façon, on vérifie aussi les prévisions de la théorie de D. Radulescu (2), dont je me suis servi pour expliquer l'élimination inattendue du carbonyle de l'aldéhyde. J'indiquerai d'abord succinctement, encore quelques détails sur ces considérations, en rappelant que le point de départ de la théorie citée est d'admettre que la fonction nitro peut exister sous deux formes électroniques isomères. Sous l'action des bases, même faibles, comme l'ammoniaque ou l'aniline, les groupes nitro d'un noyau benzénique, d'abord incolores, s'isomérisent en formant des complexes colorés, dont la polarité devient fortement négative. L'accumulation dans le noyau de tels groupements colorés, a pour effet, p. ex. dans le cas du trinitrobenzène, que les atomes d'hydrogène voisins deviennent fortement positifs et marquent une mobilité accentuée. Si à la place de ces atomes d'hydrogène on substitue un groupement carbonyle ou carboxyle, c'est-à-dire des groupements à polarité positive, la tendance à former des complexes avec les bases faibles en sera favorisée, la stabilité de la substance sera diminuée et par conséquent certains groupements nitro aussi bien que les substituants positifs, tel que

(1) Secareanu *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, t. **64**, p. 837, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. **51**, p. 591.

(2) Radulescu et Alexa. *Z. physik. Chem.*, t. 8, p. 382-402.

le carbonyle du trinitrobenzaldéhyde, pourront être éliminés dans certaines conditions. Au contraire, si dans le noyau existe un groupement à polarité négative p. ex. un méthyle, cette substitution a l'effet d'exercer une action défavorable à la forme colorée du groupement nitro et dans ce cas la stabilité de la substance n'aura pas à souffrir. Pour préciser, dans la série :

O=C.H, NO^2, NO^2, NO^2 — O=C.OH, NO^2, NO^2, NO^2 — CH^3, NO^2, NO^2, NO^2 — CH^3, NO^2, NO^2, CH^3, CH^3, NO^2

la théorie prévoit que la stabilité de ces substances sera maximum pour le dernier terme de la série et minimum pour l'acide trinitrobenzoïque ou le trinitrobenzaldéhyde.

Revenons maintenant à l'acide trinitrobenzoïque, dont la propriété de dégager facilement du gaz carbonique est d'ailleurs déjà connue. Il suffit p. ex. de faire bouillir ses solutions aqueuses, pour constater une élimination progressive de CO^2, quoique la réaction reste incomplète.

Mais à ce sujet il ne s'agit pas, sans doute, d'un effet de la chaleur parce que le phénomène n'a pas lieu si on chauffe une solution alcoolique ou acétique d'acide trinitrobenzoïque, de sorte que cette transformation ne peut être expliquée d'une manière aussi simple. Il est plus probable que la décarboxylation est en étroites liaisons avec les rapports de polarité qui s'établissent dans la molécule de l'acide trinitrobenzoïque, car cette substance se comporte à ce point de vue exactement comme le trinitrobenzaldéhyde.

En effet, si l'on ajoute à la solution alcoolique et chaude de l'acide trinitrobenzoïque, de l'ammoniaque concentré, il se dépose instantanément une grande masse de trinitrobenzène presque pur, tandis que le gaz carbonique se dégage énergiquement. La réaction est tellement violente, qu'il faut refroidir sous un courant d'eau. Pourtant, comme il était d'ailleurs facile de le prévoir, dans ce cas la réaction doit être plus compliquée, du fait que cette substance est capable de fournir aussi des sels d'ammonium. A ce sujet, on sait déjà (3) que des corps comme le trinitrobenzène, le trinitrotoluène

(3) KORCZYNSKY. *Anz. Akad. Wiss. Krakau.*, 1908, t. 6-7, p. 633-644

ou l'acide trinitrobenzoïque, sont capables d'additionner à basse température de l'ammoniac gazeux, pour donner naissance à des sels colorés très instables. Ces substances éliminent à une température plus élevée l'ammoniac qui s'est fixé, mais sans qu'il soit possible par là de régénérer la substance initiale. Ce fait a aussi été observé par Hepp (4), qui a obtenu en traitant le γ-trinitrotoluène avec de l'ammoniac alcoolique, la 4.6-dinitro-3-toluidine. D'autre part, l'acide 2.4.6-trinitrobenzoïque additionne à 0° quatre molécules d'ammoniac, en fournissant un produit presque noir qui d'après l'auteur élimine à 25° deux molécules de NH^3.

Dans le cas qui nous intéresse, j'ai pu isoler, outre le trinitrobenzène, une substance colorée en rouge, qui n'est pas du trinitrobenzène mais qui dans les conditions décrites plus loin, est capable d'engendrer cette dernière substance. En effet, en évaporant au bain-marie et à sec les eaux mères, qui restent après la filtration du trinitrobenzène déposé dès les premiers moments de la réaction et en extrayant ce résidu à l'acétone, on dissout encore une grande quantité de trinitrobenzène. De cette solution acétonique, la substance peut être complètement recueillie par dilution avec de l'eau. Dans ces conditions il reste encore une portion cristallisée, de couleur rouge brique, difficilement soluble dans l'acétone, qui fond d'emblée à 175°-181° et dont le rendement varie avec la durée de l'évaporation des eaux mères. Plus cette opération est longue, plus le rendement de ce corps rouge diminue.

La conclusion qui s'en dégage est que, sous l'action de l'ammoniaque alcoolique, l'acide trinitrobenzoïque se transforme partiellement dans une combinaison ammoniacale labile, qui se décompose peu à peu, en fournissant du trinitrobenzène. La preuve expérimentale qui justifie cette affirmation, est donnée par le fait qu'en faisant bouillir les solutions aqueuses de ce produit rouge, on ne tarde pas à obtenir du trinitrobenzène, qui se dépose. Il faut encore ajouter que cette substance colorée élimine de l'ammoniac sous l'action des alcalis et qu'elle fournit avec l'azotate d'argent un sel d'argent difficilement soluble dans l'eau. Ce sel d'argent est identique au sel qu'on obtient directement à partir de l'acide trinitrobenzoïque. L'ensemble de ces faits nous autorise à affirmer, que dans ces conditions l'acide ne se transforme pas sous l'action de l'ammoniaque dans le sens déjà indiqué par les auteurs cités ci-dessus et que dans ce cas la substance présente seulement une tendance très marquée à fournir des sels d'ammonium colorés, instables et dont la constitution, sans doute complexe, reste encore incertaine.

Il n'est pas dans notre intention d'étudier ces sels d'ammonium de l'acide trinitrobenzoïque. Ce problème a été maintes fois discuté par divers auteurs parmi lesquels il faut citer encore Hantzsch et Kissel (5) et Ephraïm (6). Spécialement ce dernier auteur a observé que même le sel de cuivre de l'acide trinitrobenzoïque, qui corres-

(4) Hepp, *Lieb. Ann. Chem.*, 1882, t. **215**, p. 372.
(5) Hantzsch et Kissel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. **32**, p. 3127.
(6) Ephraïm, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1918, t. **51**, p. 660.

pond à la formule : $[C^7H^2O^8N^3]^2Cu.2H^2O$, additionne 10 molécules d'ammoniac en fournissant un produit rouge brunâtre, qui à la fin devient noir. La conclusion de cet auteur est que l'addition d'une si grande quantité d'ammoniaque, ne peut être attribuée seulement à la présence, dans la molécule, de l'atome de cuivre, car ce dernier a une capacité d'addition limitée de sorte que les molécules d'ammoniac qui restent, sont nécessairement fixées, en d'autres points de l'édifice moléculaire.

En résumé, ce qui se dégage de toutes ces recherches est que la capacité d'addition de l'acide trinitrobenzoïque envers l'ammoniaque, varie avec les conditions de l'expérience et que le trinitrobenzoate d'ammonium n'a pas été encore signalé. En tenant compte de ces faits nous avons provisoirement renoncé à étudier le sel d'ammonium que nous avons isolé, d'autant plus que ce produit n'est probablement pas une substance pure. Nous nous contentons pour le moment de signaler simplement sa présence, en rappelant encore que la théorie de l'électromérie du groupement nitro, qui nous a servi à expliquer la facile élimination du carbonyle du trinitrobenzaldéhyde aussi bien que la décarboxylation de l'acide trinitrobenzoïque, est basée sur la formation de ces sels instables. Le cas de cette dernière substance est donc à ce point de vue particulièrement intéressant, parce qu'il donne l'occasion de pouvoir isoler ces produits intermédiaires et de mieux vérifier les considérations théoriques déjà exposées.

Ce que nous venons de dire corrobore aussi quelques faits expérimentaux, qui sont restés jusqu'à présent peut-être insuffisamment connus.

En effet, Sudborough et Roberts (7) en étudiant les sels de l'acide trinitrobenzoïque ont remarqué que les sels avec la bromo-*m*-xylidine et avec la diéthyl-α- et diéthyl-β-naphtylamine de la forme

$$C^8H^{10}NBr.C^7H^3O^8N^3 \qquad C^{14}H^7N.C^7H^3O^8N^3$$

engendrent, par simple ébullition dans l'alcool, des corps qui correspondent aux produits d'addition du trinitrobenzène avec les amines qui ont servi à la salification.

Le comportement chimique de ces sels, peut être maintenant expliqué par la réaction de l'acide trinitrobenzoïque avec l'ammoniaque, de sorte que cette réaction, d'accord avec les prévisions théoriques, trouve déjà la généralisation nécessaire.

Partie expérimentale.

Acide 2.4.6-trinitrobenzoïque.

Cette substance a été préparée d'après les indications générales qu'on connaît déjà (8), c'est-à-dire en oxydant le trinitrotoluène (trotyle) par l'acide chromique. Pourtant ces indications étant trop

(7) Sudborough et W. Roberts, *J. Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 234-243.
(8) Griesheim Elektron, *Chem. Zentralbl.*, 1902, I, p. 149.

sommaires, je crois utile d'indiquer la manière dont j'ai fait usage pour obtenir facilement de petites quantités d'acide trinitrobenzoïque :

On commence par dissoudre 10 g. de trotyle dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, en chauffant légèrement au bain-marie pour achever la dissolution. On dissout d'autre part 10 g. d'anhydride chromique dans 5-6 cm³ d'eau et on mélange cette solution avec un peu d'acide sulfurique. Quand la solution de trotyle est complètement refroidie, on ajoute goutte à goutte le mélange chromique, en agitant énergiquement et en ayant soin que la température de la solution ne dépasse pas 30°. Après une demi-heure on filtre la substance qui s'est déposée, sur un filtre en verre aggloméré d'Iéna, on lave avec un peu d'eau et on fait cristalliser dans la quantité strictement nécessaire d'eau. Cette opération doit être faite rapidement, en filtrant à chaud et en refroidissant aussitôt. De la solution filtrée précipitent à froid 4 g. d'acide trinitrobenzoïque. La substance ainsi obtenue, est presque pure : elle se dissout dans l'eau en fournissant une solution à peine opalescente. Une nouvelle cristallisation de l'alcool la rend complètement pure.

Action de l'ammoniaque alcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque.

On dissout à chaud 4 g. d'acide trinitrobenzoïque dans 20 cm³ d'alcool et à la solution chaude on ajoute, en agitant, 2 à 3 cm³ d'ammoniaque concentrée. Dans quelques instants il se dépose une grande masse de cristaux tandis que de la solution se dégage énergiquement du gaz carbonique.

La réaction est très violente de sorte qu'il faut refroidir aussitôt sous un courant d'eau. On étend avec de l'eau et on filtre 1 g. de trinitrobenzène pur. F. 122°.

On évapore les eaux mères au bain-marie et on extrait à froid le résidu sec avec de l'acétone, qui en dissout la plus grande partie. De cette solution acétonique on récupère encore 1,8 g., de trinitrobenzène.

Ce qui reste insoluble dans l'acétone est un corps cristallisé, rouge brique, soluble dans l'eau et l'alcool. Ces solutions ont la couleur rouge. La substance est insoluble dans les autres dissolvants organiques usuels. Sous l'action des alcalis, elle dégage de l'ammoniac qu'on reconnaît à l'aide du réactif de Nessler. Si on traite la solution aqueuse de cette substance avec du nitrate d'argent, on obtient un sel d'argent insoluble dans l'eau, identique au produit préparé directement à partir de l'acide trinitrobenzoïque. En chauffant cette solution pendant 20 minutes, la substance dissoute se transforme totalement en trinitrobenzène, qui se dépose.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 136. — Sur la solubilisation des phosphates naturels par l'eau saturée de CO^2 sous pression ; par M. Joseph CAMPARDOU.

(21.5.1933.)

I. — *Exposé.*

On a exposé, antérieurement (Thèse Université, Toulouse, 1922), les résultats d'une série de recherches, effectuées dans le but de déterminer d'une façon précise la *solubilité des phosphates naturels, dans l'eau saturée de CO^2, à la pression atmosphérique.* Les courbes de solubilité ont été établies, ainsi, pour un certain nombre de phosphates naturels d'origines diverses.

Cette étude a été complétée, ensuite, par la détermination de la *solubilité en fonction de la finesse des grains*, pour l'un des phosphates étudiés : le *phosphate du Maroc* (*Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 528).

La présente note a pour objet d'indiquer les résultats obtenus dans une nouvelle série d'expériences, faites en vue de déterminer la *solubilité du même phosphate naturel, dans l'eau saturée de CO^2, sous pression.*

II. — *Appareillage.*

L'appareil utilisé comprend : *un récipient en cuivre*, de 1 l. 250 de capacité utile, avec monture et robinetterie en bronze.

Un manomètre de 0 à 6 kg/cm² permet de contrôler la pression à l'intérieur de l'appareil.

On a disposé, à la partie inférieure, hémisphérique, du récipient, un *tampon filtrant*, en coton d'amiante, maintenu en place par un diaphragme perforé, en aluminium, muni de griffes de fixation. Le robinet de vidange du récipient étant ouvert, il est clair que le liquide contenu dans l'appareil ne peut s'écouler au dehors qu'après *filtration* à travers le tampon. Celui-ci est, du reste, suffisamment important (50 g environ), pour que la filtration soit parfaite.

L'*anhydride carbonique* est fourni par un tube à gaz comprimé, muni d'un mano-détendeur. Le gaz est du CO^2 pur, de fermentation.

III. — *Expériences.*

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en suivant une même technique. Celle-ci consiste à agiter le phosphate naturel, avec l'eau saturée de CO^2 sous pression, et à effectuer, aussitôt, la séparation de la dissolution, par filtration, dans le récipient lui-même. La pression est maintenue constante pendant toute la durée d'une opération.

Pour chaque expérience, après avoir soigneusement vérifié l'étanchéité de l'appareil, on introduit dans le récipient, par l'orifice de remplissage (fermé par un bouchon à vis), *1 litre d'eau distillée* et un *poids connu* de phosphate.

Le phosphate naturel soumis à l'expérience est du *phosphate du Maroc*, de l'Office Chérifien des Phosphates, finesse 200, prélevé sur un lot de 20 tonnes, livré en 1924. Sa *teneur en CO^3Ca* est de 8,4 0/0.

Après introduction du phosphate et de l'eau, on chasse l'air de l'appareil, par un courant de CO^2 prolongé. Puis, après avoir revissé le bouchon de fermeture, on donne la pression, progressivement, et en agitant l'appareil, à la main, de façon à saturer l'eau de CO^2, à la pression choisie pour l'expérience. Lorsque le manomètre reste invariable, après quelques agitations successives, la *pression est maintenue*, *pendant une heure*, en agitant de temps à autre.

On opère, enfin, la *vidange* de l'appareil, en ouvrant le robinet inférieur. Cette dernière opération exige, normalement, de 20 à 30 minutes, pendant lesquelles on maintient aussi la pression initiale.

La *quantité de phosphate* introduite dans l'appareil est augmentée, progressivement, au cours de chacune des expériences, de telle sorte que l'eau saturée de CO^2, sous pression, agisse d'abord, sur un poids de phosphate de *10 g.*, puis de *20 g.*, de *30 g.* et, enfin, de *50 g.*

Les *tableaux*, joints à cette note 8, indiquent, *en milligrammes de P^2O^5*, la *solubilité* du phosphate pour chaque litre d'eau, passée successivement dans l'appareil, aux pressions de 3 kg. et de 5 kg/cm².

On a ainsi déterminé les *variations de la solubilité*, en fonction : 1° du *poids de phosphate* traité ; 2° du *volume d'eau*, saturée de CO^2, qui a agi sur lui, et 3° *de la pression*. (voir *fig*. 1 et 2).

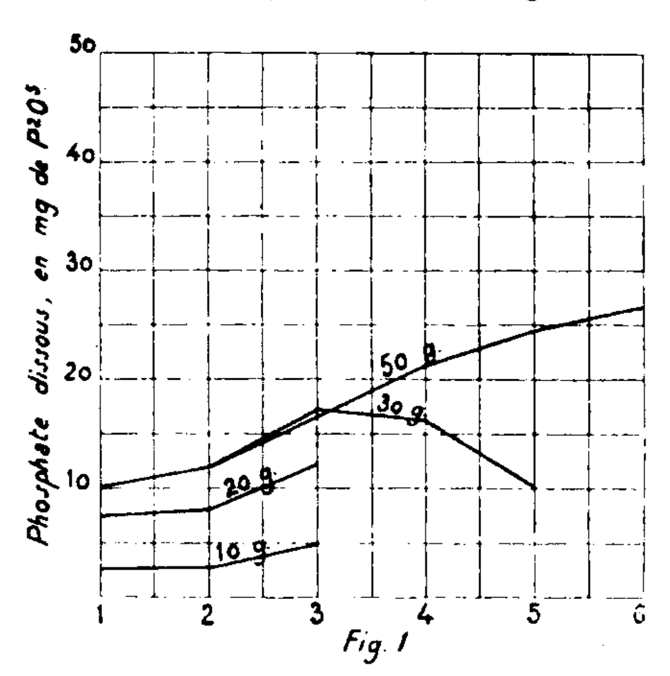


Fig. 1

L'influence de la *température* n'a pas été étudiée. Celle-ci a, d'ailleurs, été maintenue constante au voisinage de 15°, pendant toute la durée des essais.

L'expérience a montré, antérieurement (Op. cit.), que la quantité de phosphate dissous était fonction de la *durée de l'agitation*.

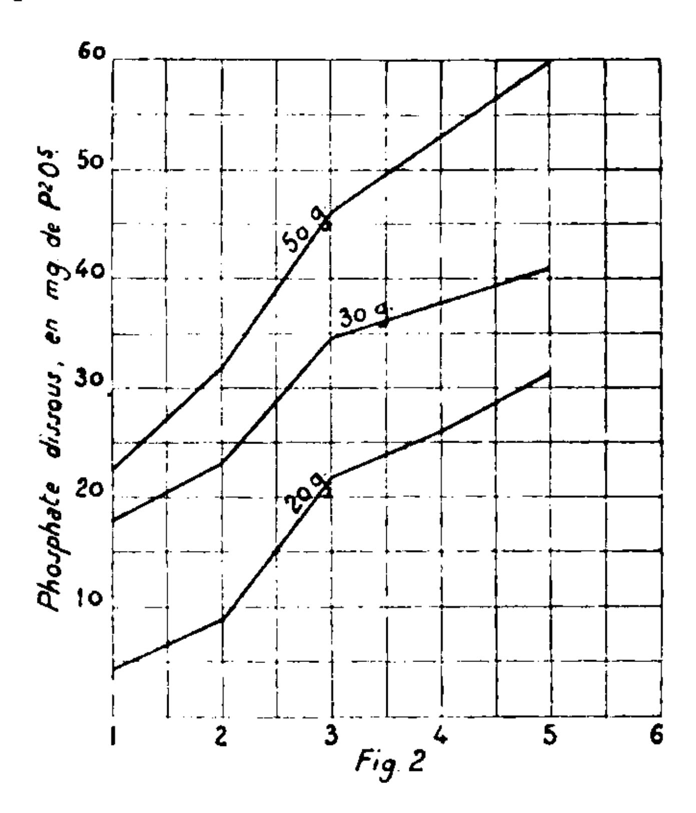


Fig. 2

On a obtenu, par exemple, avec un échantillon de phosphate moulu (mélange Gafsa), les solubilités suivantes, pour 1 g. de phosphate, en présence d'eau saturée de CO^2, à la pression atmosphérique (t = 15°).

Après 2 h........	7,98 mg. 0/00	en P^2O^5	
4	9,15	—	—
6	9,57	—	—
8	10,13	—	—
10	12,54	—	—

Mais, cette *influence* peut être considérée comme *négligeable* pour la durée d'agitation adoptée (1 heure).

IV. — *Discussion des résultats.*

Les chiffres obtenus dans les expériences décrites permettent d'adopter un certain nombre de conclusions.

On peut remarquer, tout d'abord, que ces chiffres apportent une nouvelle confirmation à l'observation initiale de Schlœsing, au sujet de l'*effet retardateur du CO^3Ca*, sur la solubilisation des phosphates naturels. Ils permettent, en quelque sorte, d'en rendre l'action évidente et de l'apprécier quantitativement.

Les tableaux montrent, en effet, que les *premiers litres* d'eau saturée de CO^2, qui agissent sur le phosphate, interviennent

surtout, pour *dissoudre* le *CO^3Ca*. La solubilité du phosphate subit aussitôt après un accroissement important.

Il est clair, que la solubilité du CO^3Ca dans l'eau saturée de CO^2, même à la pression atmosphérique (0,88 0/00 g. à 10° C.), serait largement suffisante pour que son élimination soit assurée en une seule opération (0,840 g., pour 1 g. de phosphate). Mais, il y a évidemment un coefficient de partage, en présence d'un excès de phosphate, de telle sorte que cette élimination exige, pratiquement, *deux litres* d'eau, saturée de CO^2 à *8 kg/cm²*.

En ce qui concerne la *solubilisation du phosphate*, lui-même, les expériences montrent qu'elle *croît très rapidement avec la pression* et, aussi, *avec le poids de phosphate*, mis en œuvre.

Comme on l'a rappelé, cet accroissement est, également, fonction de la durée d'agitation du mélange. Tout se passe comme si cette agitation avait pour effet de désagréger le phosphate, de telle sorte que l'eau saturée de CO^2 trouve, au fur et à mesure, des éléments fins, sur lesquels l'action de l'acide carbonique est beaucoup plus rapide. Dans les conditions où l'on s'est placé, ce facteur ne peut pas, d'ailleurs, intervenir d'une façon sensible.

Enfin, les expériences entreprises ont été mises à profit pour étudier la *transformation* des phosphates naturels en *phosphate bicalcique* pur, cristallisé.

On a pu se rendre compte, que le phosphate, mélangé de CO^3Ca, était à peu près totalement précipité de la dissolution, par simple ébullition, comme cela se produit pour le CO^3Ca seul. Mais, cette technique fournit un produit amorphe, grisâtre, qui n'a pas semblé susceptible d'être retenu.

Au contraire, l'évaporation de la dissolution jusqu'à cristallisation donne un produit blanc, bien cristallisé. Cependant, il importe de rejeter les premières portions du liquide dissolvant, dans lesquelles la proportion de CO^3Ca est élevée. Elles renferment, du reste, des traces de substances organiques, provenant du phosphate naturel, qui colorent le produit en gris sale.

En résumé, la *technique*, adoptée pour les expériences décrites, constitue un moyen pratique d'*éliminer le CO^3Ca* contenu dans un phosphate naturel et d'obtenir :

1° Du *phosphate tricalcique pur*, comme résidu.

2° *Une dissolution*, de laquelle on peut isoler :

a) Un *mélange* de *CO^3Ca* et de *phosphate bicalcique*, relativement pauvre en phosphate.

b) Du *phosphate bicalcique pur*, *cristallisé*, mélangé de petites portions de CO^3Ca, provenant de l'attaque du phosphate tricalcique, par l'acide carbonique.

En extrapolant les chiffres obtenus, on peut admettre que, pour des pressions de CO^2 plus élevées (de l'ordre de 7 à 10 kg/cm²), et pour un excès de matière première, la solubilité des phosphates naturels pourrait atteindre 100 g. par litre d'eau, c'est-à-dire, 100 kg. par m³.

I. — 3 kg/cm²

N°	10 g. mg. P^2O^5	20 g. mg. P^2O^5	30 g. mg. P^2O^5	50 g. mg. P^2O^5
1	2,4	7,0	10,1	10,1
2	2,7	7,9	11,6	11,4
3	5,1	12,2	17,2	16,6
4			16,1	21,6
5			10,0	24,8
6				26,8

II. — 5 kg/cm².

N°	20 g. mg. P^2O^5	30 g. mg. P^2O^5	50 g. mg. P^2O^5
1	4,2	18,1	22,6
2	9,0	23,9	32,1
3	22,0	34,8	46,3
4	26,3		
5	31,8	40,7	59,6
6			

N° 137. — Spectre d'absorption ultra-violette de la vapeur d'aniline; par Jean SAVARD.

(13.5.1933.)

220 bandes, s'étendant depuis 2980 Å, jusqu'à 2632 Å ont été mesurées. Un système d'équations est donné qui les représentent totalement et exactement.

Les énergies d'activation de la molécule d'aniline sont respectivement de : 97.900, 99.200 et 104.000 cal. pour les 3 états électroniques observés.

L'énergie de dissociation, calculée d'après la limite de l'absorption continue, est de 108.000 calories et correspond à l'équation :

$$C^6H^6.NH^2 = C^6H^6.NH + H - 108.000 \text{ cal.}$$

Cette valeur concorde avec celle trouvée par J. W. Ellis (113.000 cal.) par une méthode différente (convergence du spectre de vibration infrarouge).

Nous avons photographié, par la technique déjà décrite, le spectre d'absorption ultra-violette de la vapeur d'aniline. Il se distingue des spectres similaires des dérivés benzéniques (J. Savard, *Ann. de Chimie*, t. **11**, p. 287; V. Henri et J. Errera, *Journ. phys.*, t. **9**, p. 205) par sa complexité. Il comprend 220 bandes s'étendant depuis 2980 jusqu'à 2632 Å.

On peut le diviser en trois régions :

I. — De 2980 à 2632 Å, 185 bandes sont représentées par les équations :

$$(a) \quad \nu_1\,(v'_1,\, v''_1,\, v'_2,\, v''_2) = 34330 + (v''_1 - v'_1)\,956 - 62\,v'_1 - 2\,(v''_1 - v'_1)^2 + (v''_2 - v'_2)\,291 - 54\,v'_2$$

(*b*) $$\nu_2(v'_1, v''_1, v'_2, v''_2) = 34821 + (v''_1 - v'_1)\,951 - 62\,v'_1 + (v''_2 - v'_2)\,291 - 44\,v''_1$$

Nous désignons les nombres quantiques, suivant la notation internationale, par la lettre v. Ces équations empiriques permettent de calculer avec exactitude les positions des 185 bandes considérées, tout en respectant la règle des intensités.

Nous ne leur attribuons aucune valeur théorique.

En effet l'équation de Schrödinger :

$$\sum_{1}^{f} \frac{1}{m_i}\left(\frac{d^2\psi}{dq_i^2}\right) + \frac{8\pi^2}{h^2}\left[E - U(q_i)\right]\psi = O$$

appliquée à une molécule composée de 7 atomes se décompose en $3f-6$ équations partielles. Autrement dit la vibration du système total se décompose en $3f-6$ vibrations partielles. Les équations *a*) et *b*) devraient donc renfermer $3f-6$ paramètres pour la molécule normale et autant pour la molécule activée.

Or, elles n'en renferment que 4 qui ont pour valeurs :

Dans l'équation *a*), $1018 = 956 + 62 =$ 1re fréquence de vibration $= \omega'_1$ (molécule normale) ;

$335 = 291 + 44 =$ 2e fréquence de vibration $= \omega'_2$ (molécule normale);

$956 = \omega''_1$ (molécule activée) ; $291 = \omega''_2$ (molécule activée);

Dans l'équation *b*) : $\omega'_1 = 1013$; $\omega''_1 = 951$; $\omega'_2 = 335$; $\omega''_2 = 291$.

Ces équations empiriques, indépendantes de toute théorie, sont voisines de celles que l'on établirait en supposant dans la molécule d'aniline deux fréquences de vibration ω_1 et ω_2 autour d'une liaison chimique. Elles en diffèrent cependant par deux points :

1° La mécanique ondulatoire, appliquée à la vibration d'un oscillateur harmonique, conduirait à l'équation :

$$\nu(v'_1, v''_1, v'_2, v''_2) = \nu_{\text{élec.}} + \omega''_1(v''_1 + 1/2) - \omega'_1(v'_1 + 1/2) + \omega''_2(v''_2 + 1/2) - \omega'_2(v'_2 + 1/2)$$

Expérimentalement, cette équation signifie que la bande origine du spectre (par ex. 34.330 dans notre équation *a*) ne représente pas directement l'énergie d'activation électronique. Celle-ci se calcule en attribuant à l'énergie d'activation expérimentale les nombres quantiques $\frac{1}{2}$. Du point de vue qui nous intéresse, le passage de nos équations *a*) ou *b*) à l'équation ci-dessus s'effectue par un décalage de l'origine égal à $\frac{\omega''_1 - \omega'_1 + \omega''_2 - \omega'_2}{2}$, soit : 53 cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde.

Nous préférons conserver l'ancienne notation quantique qui traduit plus directement la physionomie du spectre;

2° Si l'on suppose un oscillateur anharmonique, le terme de correction est de la forme : $\omega''_1 x'' v''^2_1 - \omega'_1 x' v'^2_1$. Dans notre équation *a*), il est de la forme $2(v''_1 - v'_1)^2$, c'est-à-dire purement expérimental. Il nous est en effet impossible de déterminer une convergence quelconque des bandes données par les termes . $T'' = 2, 3, 4$; $T' = 1, 2, 3,$

car ces bandes sont trop peu nombreuses et leurs têtes peu nettes. Seules les bandes correspondant aux termes $T''=1, 2, 3$, $T'=0$ montrent une convergence mesurable. D'autre part cette convergence ne peut être suivie que pendant trois périodes $v_1''=1, 2, 3$, et la correction calculée prend les valeurs 2, 8, 18 correspondant aux valeurs observées.

Si l'on écrit les termes de correction sous la forme : $v_1''^2$, on obtient les valeurs 2, 9, 16 en accord suffisant avec l'expérience.

Notre terme de correction expérimental $2(v_1''-v'_1)^2$ est donc équivalent, d'après les données du spectre, à $v_1''^2$. Il est trop faible et trop imprécis pour pouvoir en tirer une conclusion quelconque. La vibration de la molécule normale est pseudo-harmonique dans l'ultra-violet, mais celle de la molécule activée est très légèrement anharmonique, ce qui permet d'attribuer à l'aniline une moins grande stabilité qu'aux autres dérivés benzéniques tels que le toluène, le phénol ou les crésols.

Mais nous pouvons prévoir que la dissociation photochimique de l'aniline donnera naissance à des atomes ou groupes d'atomes normaux, non activés, car la courbe de l'énergie potentielle, en fonction des états de vibrations, sera, à l'infini, pour la molécule normale au-dessus de celle qui correspond à la molécule activée, ou confondue avec elle.

Certaines bandes de cette région spectrale présentent une structure fine visible mais non résolue au grand spectrographe de Hilger. Il ne nous est donc pas possible d'étudier le spectre de rotation de l'aniline. Cette structure disparaît d'ailleurs à partir de 2755 Å.

A partir de 2700 Å, les bandes de vibration perdent à leur tour toute netteté.

La molécule est prédissociée et l'énergie correspondante est de :

$$E_{\text{prédis.}} = 2,85 \times \frac{10^8}{2700} = 106.000 \text{ Cal.}$$

II. — Entre 2813 Å et 2632 Å se distribuent 35 bandes représentées par l'équation :

$$(c) \quad \nu_3\,(v'_1, v''_1, v'_2, v''_2) = 35630 + (v''_1 - v'_1)\,951 - 62\,v'_1 + (v''_2 - v'_2)\,155 - 44\,v'_2$$

III. — A partir de 2632 Å, s'étend une zone d'absorption continue. La molécule est alors dissociée.

L'énergie correspondante est :

$$E_{\text{dissoc.}} = 2,85 \times \frac{10^8}{2632} = 108.000 \text{ Calories.}$$

Les énergies de dissociation et de prédissociation étant extrêmement voisines, il en résulte que les produits de la dissociation seront à l'état normal.

L'énergie d'activation ne dépasserait pas :

$$E_{\text{dissoc.}} - E_{\text{prédissoc.}} = 2.000 \text{ calories.}$$

J. W. Ellis (1), étudiant la convergence des maxima d'absorption dans l'infra-rouge a trouvé 113.000 cal. pour la chaleur de dissociation de l'aniline. La concordance des deux valeurs, obtenues par des méthodes aussi différentes, est tout à fait satisfaisante.

Comme d'autre part on sait que :

$$C^6H^6 = C^6H^5 + H - 117.000 \text{ cal.}$$

et que l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène dans l'ammoniac est de 101.000 calories, il est probable que cette dissociation est représentée par l'équation :

$$C^6H^5 - NH^2 = C^6H^5NH + H - 108.000 \text{ cal.}$$

Or, si l'on suppose que la vibration de l'oscillateur est celle de l'atome d'hydrogène du groupement NH^2, on obtient 113.000 calories pour l'énergie de liaison de cet atome.

Dans l'équation *a*), c'est la grande fréquence qui est modifiée par le terme de correction anharmonique à mesure que les termes de vibration augmentent. La dissociation aura donc lieu entre les atomes qui lui correspondent.

Il apparaît donc une fois de plus que la grande fréquence des dérivés du benzène doit être attribuée aux substituants, ou à l'hydrogène dans le benzène lui-même, tandis que la petite fréquence correspond à la liaison des atomes de carbone entre eux.

Les équations *a*), *b*) et *c*) caractérisent trois états électroniques différents de la molécule à l'état activée. Les énergies d'activation correspondante sont : 97.900, 99.200 et 102.000 calories.

L'état électronique influe sur l'état de vibration; très légèrement pour la grande fréquence qui varie de 956 à 951, mais très fortement pour la petite qui tombe de 291 à 155 dans l'équation *c*).

Ces fréquences sont du même ordre de grandeur que celles des benzène, toluène, phénols, crésois, etc. Il n'existe aucune continuité dans la variation de la grande fréquence qui semble dépendre avant tout du substituant. Mais la petite fréquence est toujours augmentée par l'introduction d'un substituant.

La déformabilité de la molécule d'aniline se calcule facilement à partir des valeurs des fréquences de vibration. On trouve :

	Direction de w_1	Direction de w_2
1er état d'act.	4,3 0/0	9,8 0/0
2me — —	4,3	9,8
3 — —	4,3	18,1

Quand la molécule est activée dans son troisième état, qui est très voisin de la prédissociation (102.000 cal. au lieu de 106.000 cal.), elle se déforme brusquement. La molécule est considérablement plus déformable suivant la direction de vibration de petite fréquence. Il en était de même pour le phénol et les trois crésols. La déformabilité contraire était présentée par le benzène, le toluène et les dérivés dihalogénés.

(1) J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, 1929, t. **33**, p. 27.

La molécule d'aniline possède trois niveaux correspondant à l'activation de l'électron optique. Elle se distingue par là des autres dérivés benzéniques étudiés qui n'en possédaient que deux et des dérivés para qui n'en possédaient qu'un seul.

Remarque. — La brusque déformabilité de la molécule, suivant la direction de la petite vibration, montre qu'une dissociation de la molécule sera bientôt possible. Il est probable que la dissociation serait :

$$C^6H^5 - NH^2 = C^6H^4 - NH^2 + H$$

qui exigerait 117.000 calories.

Mais la dissociation :

$$C^6H^5 - NH^2 = C^6H^5 - NH + H$$

qui n'exige que 108.000 calories intervient auparavant.

N° 138. — Isomérisation du cholestérol ; par E. MONTIGNIE.

(25.4.1933.)

Au moyen de la méthode indiquée par M. Ch. Prévost (1), nous avons essayé d'obtenir, à partir du cholestérol qui possède une double liaison éthylénique, un diglycol.

Action de l'iode sur le benzoate d'argent en milieu anhydre sur le cholestérol :

$$2C^6H^5.CO^2Ag + I^2 = IAg + (C^6H^5CO^2)^2AgI$$

Ce composé très instable se fixe sur les composés éthyléniques pour donner des éthers bibenzoïques des glycols correspondants :

$$(C^6H^5CO^2)^2AgI + R^2C{=}CR^2 = IAg + R^2.\underset{}{\overset{CO^2.C^6H^5}{C}}—\overset{CO^2.C^6H^5}{C}.R^2$$

On conçoit qu'avec le cholestérol on pouvait supposer obtenir dans les mêmes conditions l'éther bibenzoïque du cholestane-triol $C^{27}H^{46}O(CO^2.C^6H^5)^2$, d'après la réaction :

$$(C^6H^5CO^2)^2AgI + [\ CHOH\ \ CH\ ]CH = IAg +$$

$$[\ CHOH\ \ CH.CO^2.C^6H^5\ ]CH.CO^2.C^6H^5$$

(1) Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 217.

Nous avons d'abord opéré en milieu éther anhydre à la température du laboratoire avec les proportions suivantes :

Benzoate d'argent sec 4,58 g. (1/100 molécule), Iode 2,54 g. (1/100 mol.), cholestérol sec 3,86 g. (1/100 mol.), éther anhydre distillé sur du sodium 150 cm³.

Durée de la réaction, 5 jours en agitant de temps en temps. Il se dépose de l'iodure d'argent. On filtre, évapore et reprend les cristaux par l'alcool. On obtient un composé fusible de 139 à 141°, non saturé vis-à-vis du brome, présentant la réaction de Liebermann.

Le composé traité par la potasse alcoolique n'est nullement modifié. Ce n'est donc pas un éther benzoïque que nous a donné la réaction. Mais seulement une transposition de la double liaison du cholestérol qui nous fait obtenir le métacholestérol. En effet, le bromure obtenu fond à 95-99° alors que le bromure de métacholestérol fond à 96-97°. L'acétate obtenu au moyen de l'anhydride acétique fond à 108-109°, alors que celui du métacholestérol fond à 112-113°.

Notre composé est douc un mélange de métacholestérol et de cholestérol.

Jugeant qu'il était peut-être superflu d'opérer en milieu anhydre comme l'indique l'auteur, nous avons fait la réaction en éther ordinaire avec les mêmes proportions et pendant le même temps.

Dans ces conditions, nous aurions pu. suivant M. Ch. Prévost, obtenir une oxydation du cholestérol, puisque en présence d'eau le complexe $(C^6H^5CO^2)^2AgI$ est détruit avec libération d'oxygène, formation d'iodure d'argent et d'acide benzoïque :

$$(C^6H^5.CO^2)^2IAg + H.OH = IAg + O + 2C^6H^5.CO^2H$$

On pouvait espérer obtenir de la cholesténone suivant la réaction :

$$C^{27}H^{46}O + O = C^{27}H^{44}O + H^2O$$

Il n'en est rieu. Le produit brut obtenu contient beaucoup d'acide benzoïque. On le lave à l'eau jusqu'à élimination de tout l'acide et le composé recristallisé dans l'alcool fond comme le précédent de 139 à 141° avec les mêmes points de fusion pour le bromure et l'acétate.

Nous sommes donc encore en présence d'un mélange de cholestérols isomères.

Enfin nous avons essayé la réaction à chaud en milieu toluénique, durée de chauffe à 2 heures au bain-marie à 100°, nous avons obtenu une réaction tout à fait semblable aux précédentes.

Nous pouvons donc conclure que la réaction de M. Ch. Prévost n'est pas générale. Tous les dérivés éthyléniques ne sont pas nécessairement transformés en éthers benzolques des glycols correspondants.

N° 139. — Le cholestérol et les fermentations; par E. MONTIGNIE.

(25.4.1933.)

1. *Fermentation alcoolique.*

R. de Fazi et F. Pirione (1) ont montré que le cholestérol possédait une action inhibitrice sur la fermentation alcoolique (au moyen de la levure de bière) des solutions aqueuses de glucose.

Nous avons répété cette réaction et observé le même phénomène que les auteurs précédents. Le cholestérol retarde très nettement la fermentation et finalement on peut le récupérer intégralement sans qu'il ait subi de modification.

2. *Fermentation lactique.*

Nous avons établi une fermentation lactique avec 10 g. de glucose, 20 g. lait aigri et fromage blanc, 100 g. carbonate de chaux. 1 litre d'eau et nous avons ajouté 5 g. de cholestérol pulvérisé en maintenant la température à 45-50° pendant plusieurs jours. La fermentation lactique terminée nous avons additionné d'eau. d'acide chlorhydrique pour décomposer CO^3Ca, lavé à l'eau puis traité le résidu par l'alcool bouillant. On filtre, fait cristalliser. sèche à l'étuve sur du buvard pour enlever les matières grasses et on fait recristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi un composé blanc donnant la réaction de Liebermann, non saturé vis-à-vis du brome, brunissant vers 150° et fondant avec décomposition de 232-235°.

Traité par la potasse alcoolique il fournit du lactate de potassium et du cholestérol. Matière 0,452 g. Cholestérol obtenu après saponification 0,372 g.

Théoriquement on doit obtenir 0,389 g.

L'acide lactique qui prend naissance dans la fermentation du glucose vient donc se fixer progressivement sur le cholestérol pour donner du lactate de cholestérol.

3. *Fermentation butyrique.*

Nous avons établi une fermentation butyrique avec les mêmes composés que ci-dessus en laissant la réaction se poursuivre 15 jours. On fait subir le même traitement que précédemment et on obtient cette fois un composé fusible à 139°, non saturé, donnant par l'action du brome en milieu acétique éthéré un bromure fusible à 97°. La fonction alcool est caractérisée par l'acétate fusible à 110-112°.

La réaction de Liebermann est positive. On n'observe cependant

(1) R. de Fazi et F. Pirione, *Ann. Chim. applic.*, 1931, t. **21**, p. 419.

pas de coloration rose fugace comme dans le cas du cholestérol, on a seulement une coloration bleue puis verte.

Il est beaucoup plus facilement soluble dans l'alcool que le cholestérol.

Mélangé au métacholestérol, il ne donne pas de changement de point de fusion; le même fait a été constaté par le bromure et l'acétate.

Par conséquent le composé que nous fournit la fermentation butyrique est le métacholestérol résultant d'une transposition de la double liaison 6-7 du cholestérol en 5-6.

Si on traite par la potasse alcoolique on fait retour au cholestérol ; de même en employant le sodium et l'alcool amylique ou le calcium et l'alcool absolu.

Notre but principal, en étudiant cette dernière fermentation, était de transformer le cholestérol en coprostérol, *in vitro.*

Nous avions pensé que la fermentation butyrique, dégageant de l'hydrogène, était capable d'effectuer la réaction :

$$C^{27}H^{46}O + C^{27}H^{48}X \quad \text{(Coprostérol)}$$

réaction qui se passe dans l'intestin. Il n'en est rien. Nous nous sommes adressés au coli-bacille et à l'ensemble des bacilles des fèces en maintenant le métacholestérol pendant 20 heures à l'étuve à 40° en milieu isotonique. Nous n'avons obtenu aucun résultat.

La transformation ne semble donc pas être due à l'action des bactéries intestinales, peut-être résulte-t-elle de l'action de certaines diastases hydrogénantes qui permettent cette réaction.

N° 140. — Action des oxydes sur le cholestérol ; par E. MONTIGNIE.

(7.5.1933.)

Dans la littérature chimique, il n'est fait mention que de l'action de l'oxyde de cuivre à 300°, qui a donné à A. Windaus la cholesténone.

Mais en refaisant cette réaction, non plus à 300° mais à 200-220° (durée 1/2 h.), j'ai constaté que l'on obtenait, non pas la cholesténone, mais un composé nettement cristallisé fusible à 139°, se comportant comme un isomère du cholestérol.

De ce fait, j'ai été amené à examiner toute une catégorie d'oxydes et j'ai obtenu la classification suivante :

1. Oxydes fournissant de la cholesténone : CuO à 30°, V^2O^5 à 200° (mauvais rendement).
2. Oxydes fournissant l'isoméric du cholestérol : Ni^2O^3, MnO^2, ZnO. Bi^2O^3, U^3O^8, HgO, ClO^2, Ag^2O, CuO.
3. Oxydes ne réagissant pas : BaO, ThO^2, MoO^3, Al^2O^3, ZrO^2.
4. Oxydes donnant des composés incristallisables : P^2O^5, Sb^2O^3, SeO^2

Technique de la réaction.

15 g. de cholestérol sont maintenus à 200° au bain de sable, on ajoute 5 g. d'oxyde par petites portions, durée de la réaction 1/2 h. On laisse refroidir, casse le tube, reprend par l'alcool à 95° bouillant qui laisse déposer des cristaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations, soit dans l'alcool méthylique ou l'alcool à 95° jusqu'à obtention d'un composé bien blanc et à point de fusion constant.

Remarques : 1. L'oxyde de vanadium V^2O^5 donne la cholesténone avec un mauvais rendement, 7 0/0 seulement, la majeure partie est constituée par une matière incristallisable.

2. Parmi les composés fournissant l'isomère figure l'oxyde de cuivre comme nous l'avons dit plus haut. Si on chauffe l'isomère obtenu avec CuO, cette fois à la température de 300°, on obtient la cholesténone. On a ainsi réalisé en 2 temps l'oxydation du cholestérol suivant le schéma :

$$\text{Cholestérol} \xrightarrow{\text{CuO à } 200°} \text{Isomère} \xrightarrow[\text{(Oxydation)}]{\text{CuO à } 300°} \text{Cholesténone}$$

Donc CuO à 300° seulement réagit comme oxydant.

Le composé isomère fixe le brome en milieu éther acide acétique.

Il se sépare un dérivé dibromé en aiguilles fusibles à 85° bien solubles dans l'alcool ou l'éther.

La fonction alcool est caractérisée par l'acétate fusible à 110-111° obtenu par l'action de l'anhydride acétique.

Le composé soumis à l'action du zinc et de l'acide acétique n'est pas modifié.

Le sodium et l'alcool amylique à chaud donnent du cholestérol.

Analyse. = Subst., 0,1302 g; CO^2, 0,396; H^2O, 0,136 g.; C 0/0, 82,5. H 0/0, 11,6. — Calculé pour $C^{27}H^{46}O$ H^2O : C 0/0 82,6; H 0/0, 11,8,

Cryoscopie : Subst. 0,1212 g. C^6H^6 15,722 g.; $\Delta t = 0°,1124$. P.M. trouvé : 342 g. Calculé pour $C^{27}H^{46}O$ 386.

D'après ses constantes, ce composé est bien un isomère dn cholestérol. On peut l'assimiler au métacholestérol. F. 139°. Acétate. F. 111-112°.

N° 141. — Action de l'iode sur le cholestérol; par E. MONTIGNIE.

(7.5.1933.)

Nous avons fait agir sur une molécule de cholestérol en solution dans divers solvants organiques des doses croissantes d'iode en maintenant le mélange une heure à l'ébullition. Nous avons obtenu les résultats suivants :

En milieu chloroformique ou benzénique, 3,86 g. de cholestérol et 0,64 g. d'iode donnent une solution noire. Evaporons au bain-

marie à 100°, nous obtenons une masse brune. On lave avec une solution concentrée d'hyposulfite, puis à l'alcool bouillant pour enlever tout l'iode qui n'a pas réagi et il reste alors un composé brun F. 95°, suintant dès 70°, non saturé, fixant le brome avec dégagement d'acide bromhydrique.

Matière, 0,325 g.; IAg. 0,0472 g. ; I 0/0, 7,84.

L'anhydride acétique fournit un acétate fusible à 115-120°. Le composé primitif traité par la potasse alcoolique ou le cyanure de potassium ne subit pas de modification, Avec l'acide azotique concentré en présence d'un peu d'acide sulfurique, il y a formation d'un dérivé nitré fusible à 151° contenant encore de l'iode :

Matière, 0.2978; IAg, 0,0322; I 0/0, 5,84.

Si nous répétons cette même réaction avec 1,27 g. d'iode, toujours en évaporant au bain-marie à 100°, on obtient une masse noire, non saturée, incristallisable, à fonction alcool, de point de fusion 75 à 95° :

Matière, 0,4782; IAg, 0,0472; I 0/0, 16,15.

Avec 2,54 g. d'iode, même masse contenant 20,14 0/0 d'iode :

Matière, 0,4614; IAg, 0,172; I 0/0, 20,24.

Inutile de dire que ces corps sont des mélanges de composés iodés, très difficiles à séparer et qui, par suite, présentent très peu d'intérêt.

Il en va tout autrement, si au lieu d'évaporer au bain-marie à 100° nous traitons, sitôt la réaction terminée, notre solution chloroformique ou benzénique par l'hyposulfite de sodium.

Les lavages à l'hyposulfite, répétés 5 ou 6 fois avec agitation enlèvent tout l'iode qui n'a pas réagi et si nous faisons notre réaction comme dans le 1er cas nous obtenons cette fois une solution chloroformique ou benzénique qui, par évaporation et reprise par l'alcool bouillant, donne un résidu noir identique à celui du 1er essai ; mais la solution alcoolique laisse déposer un composé bien cristallisé que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans le même solvant.

On obtient ainsi des cristaux fusibles de 139-142°,5 d'un composé non saturé fixant le brome en milieu éther-acide acétique pour donner un mélange de bromures.

L'anhydride acétique fournit un mélange d'acétates dont les premiers cristaux fondent de 92-95°, les derniers de 105-110°.

La réaction de Liebermann est positive.

Ce composé se comporte donc comme un mélange d'isomères du cholestérol, probablement cholestérol accompagné de métacholestérol F. 139°.

La réaction de Rosenheim à l'acide trichloracétique est négative. Il y a donc absence d'allocholestérol.

Traité par le sodium et l'alcool amylique, le mélange redonne le cholestérol F. 145°.

Remarques : 1. Si nous répétons cette expérience avec 1,27 g. d'iode nous n'obtenons plus que des mélanges comme dans le cas où nous évaporions directement le solvant au bain-marie à 100°.

2. L'éther, la pyridine, le sulfure de carbone ne donnent lieu à aucune réaction.

N° 142. — Méthodes de dosage des solutions d'acide hypochloreux; par M. LEMARCHANDS et Mlle D. SAUNIER.

(1.6.1933.)

I. — *Mesure du pouvoir oxydant d'une solution d'acide hypochloreux pur.*

Parmi les diverses méthodes proposées par les traités d'analyses pour le dosage des hypochlorites, nous avons choisi la méthode arsénimétrique de Mohr, méthode dite par restes; et nous avons cherché dans quelles conditions elle s'applique avec précision à l'acide hypochloreux pur.

A un volume mesuré de la solution à analyser, on ajoute une quantité connue de liqueur arsénieuse, supérieure à celle qui est nécessaire pour épuiser le pouvoir oxydant de l'essai. L'excès de liqueur ajouté est évalué par une titration en retour par l'iode.

On a successivement :

$$2\,ClONa + As^2O^3 = As^2O^5 + 2\,ClNa \quad (1)$$

ou

$$2\,ClOH + As^2O^3 = As^2O^5 + 2\,ClH \quad (2)$$

et

$$2\,I^2 + As^2O^3 + H^2O = As^2O^5 + 4\,IH \quad (3)$$

La réaction (3) exige un milieu alcalin.

Les traités indiquent, pour les dosages d'hypochlorite, soit l'addition de 10 ou 20 g. de bicarbonate de sodium par litre de liqueur titrée d'anhydride arsénieux ; soit, au moment du dosage, l'addition, pour 10 cm³ de solution, de 10 cm³ d'une solution de sesquicarbonate d'ammonium à 10 0/0.

L'alcalinité qui en résulte est insuffisante dans le cas de l'acide hypochloreux. En effet, la réaction (2) transforme la liqueur très faiblement acide $ClOH + As^2O^3$, en une liqueur très acide : par suite la réaction (3) devient possible de droite à gauche. Les titrations par l'iode peuvent différer de 1 cm³ ou plus, ce qui entraîne une erreur de titre de l'ordre du 1/100 de molécule : erreur considérable, puisque le titre peut être connu à moins de 5/10000 de molécule près.

Pour rendre la réaction (3) totale dans le sens permettant une titration en retour exacte, il faut neutraliser l'acidité créée par la présence d'acide chlorhydrique, tout en évitant l'excès d'alcalinité en raison de la formation possible d'hypoiodite. Nous avons dans ce but ajouté un excès de bicarbonate de sodium solide.

Afin d'obtenir un dosage correct, nous avons opéré de la façon suivante.

Tout d'abord, attendre quelques minutes avant de procéder à la titration en retour, car l'action de ClOH sur As^2O^3 est lente. Ceci a été signalé pour les hypochlorites (*Monde industriel*, décembre 1930, Journiaux).

En second lieu, ajouter une quantité d'acide arsénieux très supérieure à celle qui est nécessaire pour épuiser le pouvoir oxydant de l'essai. La différence des résultats est d'autant plus marquée que l'excès de réactif est faible, l'équilibre n'étant pas déplacé dans le sens de la réaction totale.

Additionner alors la solution résultant du traitement de ClOH par l'acide arsénieux, de bicarbonate de sodium solide. On observe une vive effervescence témoignant de l'acidité de la solution. La quantité à ajouter dépend du titre de la solution de ClOH ; l'excès de bicarbonate n'influant pas sur l'exactitude de la titration par l'iode, il suffit de limiter l'addition, sans autre précision, au moment où on ne constate plus d'effervescence.

Avant de procéder à la titration en retour, éliminer le gaz carbonique produit, qui rend la solution acide, en chauffant à 50°, température à laquelle le bicarbonate n'est pas dissocié.

Les résultats suivants montrent comment une telle façon d'opérer influe sur l'exactitude du dosage.

On utilise une solution d'anhydride arsénieux $n/10$, obtenue en dissolvant As^2O^3 dans la quantité de soude strictement nécessaire, et en ajoutant ultérieurement 20 g. de bicarbonate de sodium par litre, ce qui assure un titre constant. Pour la titration en retour on emploie une solution d'iode $n/10$, de telle sorte que les deux solutions se correspondent volume à volume. Le titre est donné par $n - n'/100$, si on opère sur 5 cm^3 de solution, n étant le nombre de cm^3 de liqueur arsénieuse et n' le nombre de cm^3 d'iode nécessaire à la titration en retour.

Essai *a*). 5 cm^3 d'une solution pure de ClOH sont additionnés de 60 cm^3 de liqueur arsénieuse ;

La titration en retour immédiate demande 1,55 cm^3 d'iode;

La titration en retour après 10 minutes demande 1,70 cm^3.

Essai *b*) même que *a*), mais on ajoute 80 cm^3 de liqueur arsénieuse, ce qui apporte dans l'essai une quantité plus grande de bicarbonate ;

La titration en retour immédiate demande 21,85 cm^3 ;

La titration en retour après 10 minutes demande 22 cm^3.

Essai *c*) même que *b*) mais la solution est additionnée préalablement d'un excès de bicarbonate (2 g. environ), jusqu'à cessation de l'effervescence ;

La titration en retour demande 21,85 cm^3, ce qui indique un milieu plus acide que dans l'essai précédent.

Essai *d*) même que *c*), mais après addition du bicarbonate on chauffe à 50° ; le gaz carbonique s'élimine, l'acidité diminue.

La titration en retour effectuée à 50° demande 22,25 cm^3.

Essai *e*) même que *d*, mais la titration en retour s'effectue quand la température est redevenue celle du laboratoire ;

La titration en retour demande 22,20 cm³ ; l'élimination de CO^2 formé par l'action de IH sur le bicarbonate est favorisée à 50°.

II. — *Dosage d'une solution d'acide hypochloreux contenant du chlore libre.*

Une méthode classique indiquée pour ce dosage est celle de Lunge, dont le principe est le suivant:

I. Mesure du pouvoir oxydant total du mélange par action sur une solution d'iodure de potassium, acidiliée par addition préalable d'un volume mesuré d'acide chlorhydrique titré, et dosage de l'iode libéré par l'hyposullite de sodium.

$$ClOH + 2IK = ClK + HOK + I^2 \quad (I)$$
$$Cl^2 + 2IK = 2ClK + I^2 \quad (II)$$

La réaction (I) qui traduit l'oxydation de IK par l'oxygène de ClOH, et la destruction de la moitié de K^2O ainsi formé par ClH provenant de la décomposition de ClOH, montre que la quantité de potasse qui apparaît, est en quantité moléculaire égale à celle de l'acide hypochloreux existant dans le mélange.

II. Titration par la soude, dans la liqueur neutre précédemment obtenue, de la quantité d'acide chlorhydrique restant; une partie ayant été neutralisée par la potasse formée dans la première réaction. Ce dosage permet l'évaluation de la quantité de ClOH préexistant dans l'essai. La comparaison de ce résultat et du premier titrage donne la quantité de chlore libre.

Cette méthode présente l'inconvénient d'exiger l'emploi de trois liqueurs titrées.

Nous lui avons substitué une méthode plus simple, et qui nous a donné des résultats plus constants.

Un volume mesuré du mélange à titrer est ajouté à une solution d'iodure de potassium, incolore et parfaitement neutre au tournesol. De l'iode est libéré, provenant des 2 réactions simultanées:

$$6ClOH + 7IK = 3I^2 + 6ClK + IO^3K + 3H^2O \quad (I)$$

et

$$Cl^2 + 2IK = 2ClK + I^2 \quad (II)$$

La réaction (I) traduit le pouvoir oxydant de ClOH sur une solution de IK non acide. Le mécanisme de cette réaction est le suivant :

En premier lieu, formation d'iodate:

$$IK + 3/2\,O^2 = IO^3K$$

aux dépens de l'oxygène fourni par la décomposition de ClOH:

$$3ClOH = 3ClH + 3/2\,O^2$$

d'où apparition d'une quantité d'acide chlorhydrique égale à celle qui a été détruite pour former l'iodate.

En second lieu, destruction par ClH d'une quantité de ClOH égale à la précédente, et formation de chlore, si l'on admet que la réation de ClH sur ClOH est complète et instantanée en présence d'un excès d'iodure:

$$3\,ClOH + 3\,ClH = 3\,Cl^2 + 3\,H^2O$$

Le chlore formé libère 3 I^2.

L'iode apparu au moment de l'addition de l'essai à la solution d'iodure mesure donc le pouvoir oxydant du chlore libre et de la moitié de la quantité de ClOH existant dans la solution.

On le titre par l'hyposulfite ; on reste en liqueur neutre.

Si on ajoute alors de l'acide chlorhydrique, on décompose l'iodate formé ; en présence d'un excès d'acide et d'iodure, on a :

$$IO^3K + 6\,ClH + 5\,IK = 3\,I^2 + 6\,ClK + 3\,H^2O$$

D'où apparition d'une quantité d'iode égale à celle qui mesure le pouvoir oxydant de la moitié de la quantité d'acide hypochloreux présente dans la liqueur analysée.

La comparaison des deux dosages à l'hyposulfite, des quantités d'iode successivement libérées, permet une évaluation de ClOH seul et du chlore libre formant le mélange, dont on a d'autre part le pouvoir oxydant total par la somme des résultats des deux titrages.

Le mode opératoire est simple. A un volume V cm^3 de liqueur à titrer on ajoute une solution de IK à 10 0/0. On titre l'iode par une solution $n/10$ d'hyposulfite ; l'empois d'amidon peut être employé comme indicateur de fin de réaction. Soit n cm^3 utilisés.

On additionne la liqueur résultant du traitement précédent d'une solution de ClH à 10 0/0. Ou titre l'iode. Soit n' cm^3 utilisés.

On en conclut que la solution analysée contient :

$2n'/20\,V$ molécule par litre de ClOH, soit $n'/10\,V.52{,}47$ g.

et $n - n'/20\,V.70{,}92$ g. de Cl par litre.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été confrontés avec ceux obtenus par les deux méthodes précédemment exposées.

Aux erreurs de lecture près, la mesure du pouvoir oxydant est égale à celle qu'on obtient par la méthode arsénimétrique, dans les conditions précisées par nous. Si on opère sur 5 cm^3 de solution et qu'on utilise une burette au 1/20 cm^3, le titre en nombre de molécules de ClOH par litre, est connu à 5/10000 près.

La quantité de chlore libre trouvée par la méthode nouvelle diffère de celle évaluée par la méthode de Lunge d'une quantité de l'ordre du 1/1000 de molécule de Cl^2, ce qui constitue une différence appréciable quand il s'agit de faibles quantités de chlore comme celles qui existent dans une solution d'acide hypochloreux évoluée.

Cette différence nous paraît provenir, en premier lieu de l'évaluation du pouvoir oxydant total en milieu acide, et en second lieu de la titration en retour qui donne des résultats variables dans la méthode de Lunge.

En fait la méthode préconisée nous a donné des déterminations plus précises et plus constantes. Elle est correcte.

Or, en résumé, elle met en jeu deux réactions essentielles :

1° L'oxydation de l'iodure en iodate par ClOH en milieu neutre ;

2° La destruction de ClOH par ClH.

De plus elle suppose que l'oxydation de l'iode en I^2O^5 par le

chlore en présence d'un excès d'iodure est impossible : ceci est certain et conforme aux données thermochimiques.

Le dosage est possible avec exactitude à condition que les deux premières réactions soient totales. Or, la deuxième est en général réversible : nous pouvions prévoir qu'il n'en serait pas ainsi en présence d'un excès d'iodure qui détruit le chlore au fur et à mesure de sa formation.

La rectitude des résultats obtenus confirme cette hypothèse et nous avons démontré que les deux réactions citées sont totales et qu'en particulier, en présence d'un excès d'iodure, la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide hypochloreux est instantanée et complète.

N° 143. — Dissociation thermique du bioxyde de manganèse ; par M. BLUMENTHAL.

(9.6.1933.)

On a fait déjà plusieurs travaux sur la dissociation thermique du bioxyde de manganèse (1). Nous avons repris cette question en utilisant la méthode de compensation de M. Centnerszwer (2).

L'appareil est constitué par deux éprouvettes reliées à l'aide d'un manomètre différentiel. Le chauffage de tubes ne déplace pas le niveau du liquide manométrique. Si au fond d'une des éprouvettes on place un composé dissociable, le niveau se déplacera dès que la substance commencera à se dissocier. On note la température t et les différences de pression p sur le manomètre différentiel. Des valeurs négatives de p nous donnent l'intervalle de l'association et des valeurs positives l'intervalle de dissociation. La température où p passe de valeurs négatives à des valeurs positives est celle de dissociation commençante sous la totale pression p fixe.

On a étudié le bioxyde de manganèse naturel (pyrolusite) et deux modifications artificielles (amorphe et cristallisée).

La modification amorphe a été obtenue par dissolution du chlorure manganeux dans l'acide nitrique chaud et précipitation par le chlorate de potassium. On filtrait, puis lavait à l'eau chaude et séchait dans le vide à 100° sur de l'anhydride phosphorique ; on finissait le séchage sous la pression atmosphérique en élevant la température à 360° C.

La modification cristalline a été obtenue par décomposition thermique du nitrate manganeux : on chauffait le nitrate jusqu'à fusion puis, le dégagement gazeux terminé, on maintenait le produit à 260° C pendant deux heures. De cette manière on obtenait une masse cristalline qui après broyage était séchée comme pour la modification amorphe.

Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse des produits étudiés.

(1) C. Drucker, R. Hüttner, *Z. phys. Chem.*, 1927, t. 131, p. 237. — A. Simon, F. Feher, *Z. Elektrochem.*, 1932, t. 38, p. 137.
(2) M. Centnerszwer, *J. Chim. Phys.*, 1930, t. 27, p. 10.

	Calculé	Cristallin	Amorphe	Pyrolusite
MnO	81.595	81,59	81,54	81,31
O actif	18,405	18,37	18,38	18,34
Total	100,000	99.96	99,92	99,65

Dissociation de MnO^2 amorphe dans l'air.

Il est à noter que les résultats obtenus dans le cas d'une substance vierge sont plus bas que ceux qu'on obtient en répétant l'expérience une deuxième fois sur le même produit. Ce phénomène est facilement explicable par le fait que, dans la seconde dissociation, l'atmosphère de l'appareil a été enrichie par l'oxygène provenant de la décomposition partielle du bioxyde.

Par exemple, sous la pression d'une atmosphère, le commencement de la dissociation avait lieu pour la première fois à la température de 386° C, tandis que dans l'essai suivant on a trouvé une température de 429° C. Une troisième expérience donnerait un nombre encore plus élevé ; néanmoins il est impossible d'arriver aux valeurs qui s'obtiennent quand on travaille dans l'atmosphère d'oxygène pur. Les valeurs représentées dans le tableau I sont des moyennes :

Tableau I.

p	104	397	750 mm. air
t	258	379	433° C.

Dans tous ces essais la réaction est réversible.

C. *Dissociation de MnO^2 amorphe dans l'oxygène électrolytique.*

Dans ce cas aussi la réaction était réversible. Les réactifs utilisés possédaient une structure telle que la vitesse de combinaison était plus petite que celle de dissociation. Le tableau II contient les résultats obtenus.

Tableau II.

p	21	30	61	110 mm. O^2
t	349	380	408	447° C.

La réaction de dissociation n'avait pas lieu uniformément dans toute la masse des produits. Conformément aux changements de température, on avait formation de centres de réaction toujours nouveaux. Les centres plus actifs se dissociaient à des températures plus basses que les autres moins actifs. De cette manière on ne pouvait avoir affaire qu'à un équilibre moyen. Chaque réactif en vieillissant donnait lieu à un déplacement de l'équilibre. Les tableaux III et IV donnent l'exemple de ce phénomène.

Tableau III.

Pression 105 mm., réactif vierge.

t	265	303	310	321	338	345	388	411	430	444	468	510
p	— 2	— 1	0	+ 2	+ 15	+ 25	+ 20	0	15	— 25	— 31	— 25

Tableau IV.

Même réaction pour la 2e fois ($p = 105$).

$t°$	295	324	385	470	478	480	470
p	0	− 5	− 5	+ 1	+ 10	+ 18	+ 10

Les quelques centres actifs qui donnaient lieu à une prédissociation (tableau III), c'est-à-dire à une dissociation à la température la plus basse, sont disparus, et le commencement de la dissociation possède maintenant des limites plus accentuées (tableau IV), qui cette fois ne changent plus quand on répète l'expérience.

Ce mode opératoire donne au réactif une vitesse d'association plus grande et permet de reproduire facilement les nombres obtenus.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V.

p	17	58	99	141	343	597	766 mm.O^2.
t	352	373	398	435	470	493	505° C.

Dissociation des produits épuisés.

En prolongeant le chauffage du MnO^2 amorphe on obtenait des mélanges de MnO^2 avec du Mn^2O^3, qui possédaient des quantités variables d'oxygène actif. On étudie la dissociation thermique comme fonction de leur composition sous la pression d'une atmosphère d'oxygène électrolytique. On n'a trouvé aucune différence notable pour les températures de dissociation commençante. Le réactif à 67 0/0 de MnO^2 (33 0/0 Mn^2O^3) se dissociait à une température de 521° C (MnO^2 pur à 505° C). Ce qui a changé, c'est le mécanisme de la réaction.

Les réactifs riches en MnO^2 (90 0/0) avaient des vitesses de dissociation égales à celles du réactif pur. Les réactifs appauvris avaient, à des températures voisines du commencement de dissociation, une vitesse de dissociation petite, qui augmentait rapidement à une température plus élevée.

Le tableau VI donne l'exemple de comportement d'un réactif à 67 0/0 MnO^2.

Tableau VI.

t	506	508	539	551	608	620	622	608	594	579	574	554	548
p	0	0	+ 4	+ 7	+ 8	+ 9	+ 13	+ 18	+ 18	+ 18	+ 18	+ 10	− 8

Les réactifs renfermant moins de 10 0/0 de MnO^2 montrent un grand déplacement du commencement de la réaction.

Un réactif à 6,7 0/0 MnO^2 se dissocie sous une pression de 105 mm. à une température de 667° ; pour $p = 748$ mm. et $t = 782°$ C.

Le tableau VII montre un exemple de ce dernier cas.

Tableau VII.

6,7 0/0 MnO^2, $p = 748$ mm.

t	550	600	725	770	782	783
p	0	− 13	− 25	− 25	+ 8	+ 24

Pour un mélange renfermant 5,86 0/0 MnO^2 on a obtenu une température de dissociation de 851°C. (La température de dissociation du Mn^2O^3 pur est 940°.)

En se basant sur ces faits on doit conclure que MnO^2 et Mn^2O^3 forment des solutions solides à solubilité limitée. En effet, même de grandes proportions de Mn^2O^3 ne changent pas beaucoup au commencement la tension de dissociation ; quand la proportion de Mn^2O^3 augmente encore on a une rapide augmentation de la température de dissociation.

On doit donc admettre qu'au début Mn^2O^3 ne donne pas de solution solide avec MnO^2 ; mais dès qu'on a des quantités plus appréciables de Mn^2O^3, le MnO^2 commence à diffuser dans la couche de Mn^2O^3, en donnant la solution solide du MnO^2 dans le Mn^2O^3. Les dernières traces du MnO^2 libre disparaissent quand le réactif est presque complètement appauvri.

E. *Dissociation du MnO^2 cristallin.*

Le caractère de la dissociation du MnO^2 cristallin est semblable aux cas déjà décrits. Le tableau VIII donne l'exemple d'une dissociation sous une pression de 1 atm.

Tableau VIII.

$p = 778$ mm. O^2

t..........	402	437	447	468	488	491	494	514	519	499	486
p..........	+ 4	+ 3	− 1	− 5	− 10	− 7	− 4	+ 1	+ 8	+ 6	− 12

Le tableau IX rassemble tous les résultats. Les températures de dissociation sont un peu plus élevées que pour le MnO^2 « amorphe ».

Tableau IX.

t............	19	36	59	108	168	317	645	775
p............	369	385	410	445	475	482	519	519

F. *Dissociation du MnO^2 naturel* (*pyrolusite*),

Dans ce cas pour l'étude de la dissociation on ne se servait pas d'un produit broyé, mais on prenait les cristaux tels quels en ayant soin de choisir de petites aiguilles.

On a toujours le même caractère de la dissociation. Le tableau X donne les résultats d'une expérience avec un réactif vierge ; le tableau XI représente le même réactif dans une deuxième expérience. Le tableau XII rassemble des résultats complets.

Tableau X.

$p = 1$ atmosphère.

t............	424	454	526	541	546
p............	+ 5	+ 7	+ 9	+ 18	+ 24

Tableau XI.

$p = 1$ atmosphère.

t............	429	487	504	524	538	542	544
p............	0	0	− 2	− 5	+ 1	+ 4	+ 18

Tableau XII.

p	18	48	80	284	452	775 mm. O^2
t	443	475	514	532	537	544° C.

Le phénomène de prédissociation se répète d'une façon régulière pour les trois modifications. Elle a toujours lieu pour 760 mm. entre 410 et 430°C. La dissociation réelle de la pyrolusite a lieu à une température beaucoup plus élevée.

G. *Isochores de la réaction et calculs thermochimiques.*

Les courbes présentant les variations de pression en fonction de la température (tableaux V, IX et XII) sont des courbes logarithmiques.

En effet on obtient des lignes approximativement droites quand on représente les variations de log p en fonction de $\frac{1}{T}$. Donc pour calculer la chaleur de la réaction $4\,MnO^2 = 2\,Mn^2O^3 + O^2 + Q^1$ Cal on peut se servir de l'équation de Nernst sous la forme :

$$O = \frac{Q}{4{,}57\ T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8\,;$$

($p = 1$ atm.) lui donne pour la modification

Amorphe........	Q = 0/0 27,9 Cal.
Cristalline.......	Q = 28,5 —
Pyrolusite.......	Q = 37,1 —

Les différences sont : Q = 0,6 Cal. et 9,2 Cal.

Ces valeurs nous donnent à penser que les différentes modifications de MnO^2 possèdent une activité inégale. Du fait que toutes les modifications possèdent la même température de prédissociation on doit conclure qu'elles renferment des petites quantités égales des centres les plus actifs.

Si on utilise la deuxième forme de l'équation de Nerust, cette fois non seulement pour 1 atm., mais pour toutes les pressions.

$$\log p = -\frac{Q}{4{,}57\ T} + 1{,}85 \log T + \frac{E}{4{,}57}\ T + 2{,}8$$

On trouve pour :

amorphe............	Q = 21,71	E = — 0,0101
cristallin............	Q = 24,51	E = — 0,0063
pyrolusite...........	Q = 35,72	E = + 0,0083

Les différences des activités, maintenant moyennes pour tout l'intervalle des pressions étudiées, sont encore plus grandes.

Ce travail a été exécuté dans le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Varsovie sous la direction du Prof. Dr. M. Centnerszwer. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son attitude bienveillante et ses conseils éclairés.

(Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Varsovie.)

N° 144. — Acide pseudocumène-sulfonique comme étalon dans l'alcalimétrie ; par D. TISTCHENKO.

(1.7.1933.)

L'acide pseudocumène-sulfonique (1.2.4-triméthylbenzène-5-sulfonique) est un acide fort et permet l'usage de tous les indicateurs. Il cristallise avec deux molécules d'eau. Le dihydrate n'est pas hygroscopique et sa tension de dissociation est voisine de 0,8 mm. de mercure. Employé comme étalon dans l'alcalimétrie il donne des chiffres, concordant, dans les limites des erreurs, avec ceux obtenus au moyen des meilleures méthodes courantes.

Lorsqu'on veut se procurer des solutions titrées d'acides et d'alcalis on opère ordinairement de la façon suivante : on prépare les solutions de normalité approximative, on détermine le volume de la solution alcaline, neutralisant l'unité de volume de la solution acide, en se servant d'un indicateur virant dans la région acide ($p_H < 5$) on détermine le titre de la solution acide au moyen de carbonate acide de sodium séché jusqu'à poids constant à une température voisine de 300° en absence de vapeurs acides; après quoi on calcule le titre de la solution alcaline. Les bonnes raisons pour l'application de cette méthode ne manquent pas (1). Cependant cette méthode, quoique rigoureusement précise, a ses inconvénients : il faut se rendre compte de la pureté du carbonate acide de sodium (vérifier l'absence des cations lourds, insolubles, des anions (SO_4^{--}, Cl^-), il faut le sécher jusqu'à poids constant en prenant quelques précautions ; le titrage doit être effectué avec un indicateur virant dans la région acide (présence de l'acide carbonique) : c'est pourquoi le titre obtenu n'est valable que pour les indicateurs de la même région et ne peut être employé pour les indicateurs de la région alcaline sans corrections un peu indécises.

La matière première idéale pour l'alcalimétrie et l'acidimétrie serait un alcali ou un acide fort, possédant une courbe de neutralisation identique à celle de l'acide chlorhydriqne ou de la soude, constante dans sa composition, ne s'altérant pas dans les conditions ordinaires, ayant des sels facilement solubles, prêt à servir sans opérations préalables et, s'il se peut, cristallin.

Bien des substances acides ou alcalines ont été proposées : nous les passerons en revue. *Les subtances alcalines* : pour le *borax*, il a été trouvé, qu'il faut bien des précautions pour l'obtenir à l'état défini et puis il ne peut être titré qu'avec les indicateurs acides ; *l'oxalate de sodium* ne présente point d'avantages sur le bicarbonate (2) ; *le sodium métallique*, oxydable, est impossible à obtenir à l'état de pureté ; les autres ne présentent pas d'avantages sérieux (comme

(1) Lunge-Beul., *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 7 Aufl., vol. 1, Alcalimétrie et acidimétrie, p. 100 et suivantes.
(2) Lunge, *Z. angew. Chem.*, 1904, p. 14.

l'oxyde de mercure, etc.). *Substances acides* : les acides benzoïque, salicylique. succinique, le tétraoxalate de potassium, le phtalate acide de potassium, le biiodate de potassium, etc. ont un commun défaut de faible acidité, comme l'acide oxalique, lui aussi.

On ne peut les titrer qu'à l'aide des indicateurs de la région alcaline, donc les ennuis avec l'acide carbonique sont inévitables et puis les titres obtenus ne sont valables qu'avec ces indicateurs, tandis que dans les analyses industrielles on se sert ordinairement de l'orangé de méthyle. C'est pourquoi Lunge (3) se prononce bien catégoriquement contre elles. Bon nombre d'entre elles sont difficiles à obtenir et à conserver avec une composition chimique définie. L'acide oxalique dihydraté, par exemple, n'est stable qu'en présence du chlorure de chaux déliquescent (4).

Deux récentes propositions méritent d'être signalées ; Smith et Koch (5) proposent l'acide perchlorique monohydraté ($ClO^4H.H^2O$), Foulk et Hollingsworth (6) recommandent l'acide chlorhydrique dilué à température constante d'ébullition. Les deux substances sont des acides forts, mais leur préparation et l'application sont sujettes à quelques critiques. Premièrement, ce sont des liquides; or, la pesée et le maniement des liquides sont bien plus incommodes que ceux des corps cristallins; le monohydrate de l'acide perchlorique, d'après les indications des auteurs, est fortement hygroscopique, l'acide chlorhydrique l'est aussi, quoique à un moindre degré. Donc, leur conservation et leur maniement demandent des précautions spéciales. Leur préparation aussi en demande bon nombre: les deux substances sont préparées par distillation fractionnée des solutions commerciales. La teneur des distillats en acides dépend de la pression. Toutes ces considérations donnent à penser que ces substances ne seront point en faveur dans les laboratoires analytiques.

Au cours des recherches sur la préparation des carbures benzéniques à l'état pur il m'importait de décider si l'acide pseudocumène-5-sulfonique contient deux molécules (7) ou une et demie (8) d'eau de cristallisation. La détermination du coefficient de neutralisation prouva les données de Jacobsen ($2H^2O$). La concordance entre les titrages était tout à fait frappante : les écarts avec la moyenne ne dépassaient pas 0,05 0/0 et le poids moléculaire trouvé (moyenne de cinq déterminations) 236,12 était en concordance parfaite avec le P. M. calculé (236,19). Tout cela m'amena à l'essayer comme étalon dans l'alcalimétrie. Ostwald (9) a publié les données sur la conductibilité des solutions de l'acide pseudocumène-sulfonique et sur son pouvoir hydrolysant envers les esters et le saccharose :

(3) Lunge, *Loc. cit.*, p. 135, 136, 139.
(4) Kolthoff, *Manuel d'analyse volumétrique*
(5) Smith et Koch, *Ind. End. Chem.*, *Anal. Ed.*, 1931, p. 52-55.
(6) Foulk et Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 1220.
(7) Jacobsen, *Lieb. Ann. Chem.*, t. 184, p. 198.
(8) Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, p. 1606.
(9) Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, t. 1, p. 177.

V	ClH		Acide pseudocumènesulfonique	
	Λ	K pour CH^3COOCH^3	Λ	K pour CH^3COOCH^3
32	367,3		319,5	
64	374,8	24,12	328.0	23,94
128	382,8		335,8	
256	389,6	K pour le saccharose	342,5	K pour le saccharose
372	396,3	21,87	348,5	22,82
1024	401,3		352,6	

Ces données prouvent que l'acide pseudocumène-sulfonique est un acide fort, les constantes d'hydrolyse le prouvent aussi, puisqu'elles sont même légèrement supérieures à celles de l'acide chlorhydrique. La courbe de neutralisation (déterminée par Mme I. Karpoff, voir partie expér.) le prouve aussi en reproduisant fidèlement celle de l'acide chlorhydrique.

En approchant de la neutralisation puis en la dépassant, 0,5 cm³ de l'alcali *n*/10 provoquent un saut du p_H de 3,45 à 9,34, c'est-à-dire que presque tous les indicateurs (orangé de méthyle 3,6, phtaléine du thymol 9,4) vireront dans un voisinage bien serré. Le virage lui-même, comme le laissent prévoir ces considérations théoriques, est aussi net que dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'acide carbonique n'influant point sur cette netteté.

L'acide pseudocumène-sulfonique est bien soluble dans l'eau (pour les détails de la préparation, voir partie expérimentale) et cristallise en beaux prismes rectangulaires. Si on refroidit la solution saturée à chaud en l'agitant, elle se dépose sous forme d'une poudre cristalline. Cette poudre bien essorée et étendue sur du papier filtre perd peu à peu l'eau hygroscopique (0,15-0,3 0/0) et ,après 5-8 jours sa composition correspond au dihydrate $C^9H^{11}SO^3H.2H^2O$. Il est bien plus commode de ramener l'acide à l'état de dihydrate par chauffage à 40° à l'étuve pendant 4-5 heures, suivi d'un étalage sur du papier filtre pendant la nuit. Le dihydrate une fois obtenu n'est point hygroscopique dans les conditions ordinaires (humidité relative de l'air 45-80 0/0) ni ne perd, comme nous verrons plus loin, son eau de cristallisation.

En capillaire scellé l'acide fond vers 111° (10), 111-112° (11). Ces données indiquent que les auteurs précités et tous les autres n'ont point obtenu cet acide à l'état de pureté. Si on purifie l'acide par cristallisations successives dans l'eau distillée jusqu'à ce que le point de fusion reste le même après deux cristallisations successives, on arrive au point de fusion bien net 114°,5-115°. On obtient ce résultat indifféremment avec l'acide provenant du pseudocumène synthétique (*p*-bromo-xylène, synthèse de Grignard) ou avec l'acide isolé des produits de la sulfonation de la fraction 163-169° du benzol lourd. *Les échantillons d'acide fondant plus bas que 112°,5 sont légèrement hygroscopiques et pour cette raison, inapplicables dans l'alcalimétrie.* Les échantillons fondant à 113-114° et plus haut, jusqu'à 114°,5-115°, donnent des résultats précis. Le point de fusion 113-114° coïncide ordinairement avec la disparition des dernières traces d'acide sulfurique dans les cristaux de l'acide sulfonique et peut être employé comme critère de sa pureté.

(10) Crafts, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 34, p. 1352.
(11) Kelbe, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 19, p. 1546.

Comme l'acide pseudocumène-sulfonique contient deux molécules d'eau de cristallisation, il importait de déterminer la tension de la vapeur de cet hydrate. Elle a été déterminée par la méthode de van Bemmelen à l'acide sulfurique de diverses concentrations. L'acide sulfonique, conservé pendant un mois en présence d'acide sulfurique à 60 0/0 et à 70 0/0 reste inaltéré, commence à se déshydrater en présence de SO^4H^2 à 80 0/0 (perte 0,19 0/0 du poids primitif) et perd une molécule d'eau de cristallisation en préaence de SO^4H^2 à 96 0/0. Il s'ensuit que la tension de la vapeur du dihydrate de l'acide pseudocumène-sulfonique à 15° est inférieure de 0,8 mm. de mercure à la pression atmosphérique et c'est pourquoi il ne doit pas se déshydrater dans les conditions ordinaires. Quant au chauffage, l'acide commence à se déshydrater à 60° et peut être séché impunément à 40-45°.

L'acide ne fournit pas de sels difficilement solubles avec les bases employées en alcalimétrie.

Le poids moléculaire élevé (236,19) nécessite de grandes quantités pour une seule titration (1 g. à 1,5 g. pour la solution déci normale) ce qui diminue l'erreur de la pesée.

Comme vérification llnale on a préparé les solutions approximativement *n*/5 d'acide chlorhydrique, de soude, d'ammoniaque et de baryte. Le titre de l'acide chlorhydrique a été déterminé au moyen du bicarbonate de sodium, les titres des alcalis au moyen de l'acide chlorhydrique titré. Toutes les corrections usuelles ont été appliquées (voir partie expérimentale). Après cela les titres des alcalis ont été déterminés directement au moyen de l'acide pseudocumènesulfonique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	HONa	$(HO)^2Ba$	$HONH^4$
Titre au moyen de ClH	0,008246	0,014533	0,003044
Titre au moyen de l'acide sulfonique	0,008243	0,014541	0,003041
Différence	0,000003	0,000008	0,000003
0/0	— 0,037 0/0	+ 0,056 0/0	— 0,09 0/0

L'erreur du titrage est premièrement déterminée par l'excès ou le défaut du liquide à titrer dans une goutte, donc il est de l'ordre d'une demi-goutte, c'est-à-dire 0,025 cm³. Cette quantité fait 0,08-0,06 0/0 du volume employé pour chaque titrage. Donc la méthode à l'acide pseudocumène-sulfonique est exacte dans les limites des erreurs expérimentales.

Partie expérimentale.

Le benzol lourd, exempt de phénols et de produits polymérisables (indène, coumarone), distillé dans le vide à l'aide d'une bonne colonne, donne une fraction très considérable et bien définie, bouillant vers 56-59° (12 mm. de mercure; 163-169° sous pression atmosphérique); 1500 cm³ de cette fraction, agités avec un volume égal d'acide sulfurique concentré, s'échauffent jusqu'à 80-85°. Au moment du fléchissement de la température on place le matras sur un bain-marie pour une heure, puis on le laisse refroidir et on décante

la couche surnageante du carbure non dissous (230-250 cm³). On dilue la couche acide avec 475 à 500 g. de glace pilée et on abandonne le tout jusqu'au lendemain. Le produit de la réaction se sépare en deux couches. L'inférieure, presqu'incolore, contient l'acide sulfurique dilué (D = 1,56 à 1,60); la supérieure, brun clair, les acides sulfoniques anhydres. On rejette la couche inférieure et on dilue la supérieure avec 300 cm³ d'eau. La cristallisation commence presqu'aussitôt.

On essore les cristaux le mieux possible (trompe à eau, entonnoir Büchner, couche filtrante en amiante), on les dissout dans leur demi-poids d'eau et on prolonge les cristallisations jusqu'à l'absence d'ion $SO^{4''}$ et au point de fusion 113-114°. Ordinairement 5 à 6 cristallisations suffisent. En utilisant les eaux-mères on parvient sans peine à 320-360 g. d'acide pseudocumènesulfonique (1.2.4-triméthylbenzène-5-sulfonique).

Courbe de neutralisation (titrage électrométrique) :

t° 25° C. cm³ HONa	25 cm³ de l'acide à peu près n/10 millivolts	p_H	t° 25° C. cm³ HONa	25 cm³ de l'acide à peu près n/10 millivolts	p_H
0	304	0,99	25,5	449	3,45
5,0	310	1,09	25,6	478	3,94
10,0	316	1,19	25,7	550	5,16
20,0	347	1,71	25,8	660	7,01
23,0	355	1,85	25,9	757	8,65
24,5	379	2,25	26,0	798	9,34
24,9	398	2,58	26,2	815	9,63
25,1	410	2,79	26,6	864	10,43
25,2	415	2,87	27,0	871	10,58
25,3	419	2,94	28,0	875	10,64
25,4	423	3,01	30,0	878	10,66

p_H ClH 0,1 n 1,05 p_H de l'acide sulfonique 0,1 n 0,99

Déterminations volumétriques.

Les burettes, graduées au 1/20 cm³, étaient soigneusement calibrées, les poids vérifiés par le Bureau des Poids et Mesures. L'orangé de méthyle était employé comme indicateur en solution au 1/1000, cinq gouttes pour chaque titrage.

Détermination des taux entre l'acide chlorhydrique et les solutions alcalines :

I. ClH	HONa	ClH/HONa
32,03	40,13	0,79811
27,31	34,22	0,79806
29,63	37,12	0,79822
31,98	40,08	0,79787
	Moyenne.....	0,79807

II. ClH	NH^3	ClH/NH^3
21,40	30,91	0,6923
21,46	31,00	0,6922
21,07	30,46	0,6917
	Moyenne....	0,6921

III. ClH	$(HO)^2Ba$	ClH/$(HO)^2Ba$
24,70	37,62	0,6565
26,84	40,88	0,6565
	Moyenne....	0,6565

Détermination du titre de l'acide chlorhydrique :

Le bicarbonate de sodium, exempt des ions Cl', $SO^{4''}$ et des métaux lourds, fut recristallisé dans l'eau chaude distillée, dans un fort courant de gaz carbonique, lavé dans quatre flacons par la solution du même bicarbonate. Le précipité, recueilli sur un cône

en platine perforé, fut desséché jusqu'à poids constant dans un creuset en platine au four électrique à une T ne dépassant 300° :

g. CO^3Na^2	cm³ ClH	cm³ ClH pour 1 g. de CO^3Na^2
0,4677	34,15	73.03
0,4108	30.04	73,11
0,5058	36,95	73,12
	Moyenne......	73,06

Titre de l'acide chlorhydrique......	0,0094184
— de la soude..................	0,008246
— de l'ammmoniaque...........	0,003044
— de la baryte.................	0,014533

Le titre de l'acide chlorhydrique fut encore vérifié au moyen de l'oxalate de sodium d'après la méthode de Sörensen et trouvé égal à 0,009416 en bonne concordance avec le titre au moyen du bicarbonate.

Détermination des titres des alcalis au moyen de l'acide pseudocumène-sulfonique :

L'acide dissous dans 10 cm³ d'eau distillée et additionné de 5 gouttes d'orangé de méthyle fut titré par l'alcali jusqu'au virage :

I.

g. d'acide sulfonique	cm³ HONa	cm³ HONa pour 1 g. d'acide
2,0189	41,48	20,546
1,7299	35,55	20,550
1,6002	32,88	20,548
	Moyenne.....	20,548

Titre de la soude......	0,008243
— d'apres ClH	0,008246

II.

g. d'acide sulfonique	cm³ NH^3	cm³ NH^3 pour 1 g. d'acide
1,2843	30,45	23,709
1,2503	29,66	23,714
	Moyenne.....	23,712

Titre de l'ammoniaque......	0;003041
— d'après ClH...........	0,003044

III.

g. d'acide sulfonique	cm³ $(HO)^2Ba$	cm³ $(HO)^2Ba$ pour 1 g. d'acide
1,6050	40,04	24,947
1,7697	44,15	24,947
	Moyenne.....	24,947

Titre de la baryte.....	0.014541
— d'après ClH......	0,014533

(Leningrad (U. R. S. S.), Laboratoire de synthèse organique de l'Académie des Sciences.)

N° 145. — Obtention du mésitylène pur à partir du benzol lourd ; par D. TISTCHENKO.

(1.7.1933.)

L'acide mésitylènesulfonique est complètement hydrolysé par uu court chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré. C'est pourquoi le mésitylène peut être isolé de la fraction correspondante du benzol lourd en la sulfonant et en chauffant le mélange des acides sulfoniques avec un volume égal d'acide chlorhydrique concentré.

La présence du mésitylène dans le benzol lourd (cumène du goudron de bouille) a été prouvée par Jacobseu (1). Pour l'en isoler il a

(1) JACOBSEN, *Lieb. Ann. Chem.*, t. 184, p. 198.

proposé deux méthodes, toutes les deux assez pénibles et coûteuses en partant des mélanges de sulfoacides obtenus par la sulfonation de la fraction 160-170° du benzol lourd. Le premier consiste dans la cristallisation fractionnée des sels de baryum des dits acides, transformation du sel de l'acide mésitylènesulfonique en acide au moyen de l'acide sulfurique, hydrolyse de l'acide mésitylènesulfonique par injection de vapeur en présence de l'acide sulfurique. Dans la deuxième méthode on transforme les sels sodiques en sulfochlorures, puis en sulfamides ; on les fait cristalliser dans l'alcool dilué et on hydrolyse la sulfamide du mésitylène par l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés à une température de 170-180°. Jacobsen effectue la sulfonation de la fraction mentionnée en l'agitant avec un volume égal d'acide sulfurique concentré tout en chauffant sur B.-M. Une partie notable des carbures (20-25 0/0) (2) reste inattaquée.

Moschner indique que dans ces conditions presque tout le mésitylène échappe à la sulfonation et propose de l'isoler de la couche surnageante en la sulfonant par un poids égal d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfurique fumant (50 0/0). Il mentionne que l'acide mésitylène sulfonique cristallise de la couche acide à la température ambiante, mais il n'en indique ni le rendement, ni les constantes. Ce qui plus est, son assertion que le mésitylène dans les conditions précitées échappe à la sulfonation n'est point vraie, comme il appert déjà des données de Jacobsen.

Ce dernier a indiqué (1) une méthode d'obtention de l'acide pseudocumènesulfonique à partir du mélange des sulfoacides en question et mentionne que l'acide mésitylènesulfonique reste dans les solutions-mères. Crafts (3), en étudiant l'hydrolyse des acides arylsulfoniques par l'acide chlorhydrique concentré à des températures diverses, a trouvé que l'acide mésitylènesulfonique est complètement hydrolysé en 15 minutes à la température de 80°, tandis que l'acide pseudocumènesulfonique dans ces conditions reste intact. L'analyse de la littérature démontre que l'acide mésitylènesulfonique fait une exception dans ce sens et que les sulfoacides des hydrocarbures benzéniques de formule générale C^9H^{12} sont beaucoup plus stables envers l'hydrolyse dans le milieu acide.

En combinant ces données on pourrait prédire que les solutions-mères après l'essorage de l'acide pseudocumènesulfonique, chauffées à reflux, sur le bain-marie avec l'acide chlorhydrique concentré, nous livreraient du mésitylène sensiblement pur. L'expérience ne tarda pas à prouver ces prévisions.

Le benzol lourd, débarrassé par les procédés habituels des phénols et des produits polymérisables (coumarone, indène), fractionné dans le vide à l'aide d'une colonne (longueur 100 cm., diamètre interne 3 cm.) remplie des boules en porcelaine, fournit une fraction bien définie 56-59° (pression 12 cm de mercure), bouillant 163-169° sous pression atmosphérique. 700 cm^3 de cette fraction, agités avec un volume égal d'acide sulfurique concentré (1,84)

(2) Moschner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **34**, p. 1259.
(3) Crafts, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **34**, p. 1360.

s'échauffent peu à peu jusqu'à 80° en prenant une coloration rouge brique. Au moment du fléchissement de la température le matras est transporté sur le B.-M. bouillant et son contenu agité de nouveau. Après une heure on laisse refroidir et on décante 115 cm³ du carbure non dissous. La couche acide est additionnée de 250 g. de glace pilée, agitée jusqu'à dissolution, transvasée dans une ampoule à brome et abandonnée jusqu'au lendemain. Le produit de la sulfonation se sépare en deux couches distinctes : la supérieure, brune claire, des sulfoacides, l'inférieure presque incolore de l'acide sulfurique étendu ($d = 1{,}56$-$1{,}62$). On rejette celle-ci et on dilue la couche supérieure avec 140 cm³ d'eau froide. La cristallisation spontanée de l'acide pseudocumènesulfonique commence presque aussitôt. Si elle tarde à commencer, on prélève quelques gouttes de la solution et on les mélange avec de l'acide chlorhydrique concentré dans une éprouvette; le tout se prend en une masse de cristaux et on s'en sert pour amorcer la cristallisation du contenu du matras. La cristallisation finie, on essore le mieux qu'on peut les cristaux des solutions-mères (le papier est détruit presque immédiatement, se servir d'amiante fibreuse!). On obtient 400 g. environ d'acide pseudocumènesulfonique brut et un litre de solution-mère. Cette solution-mère chauffée au B.-M. pendant une heure avec un volume égal d'acide chlorhydrique concentré fournit 150-170 cm³ d'un carbure, bouillant 164,5-164,8°, d'un poids spécifique $D_{15}^{15} = 0{,}8678$, ce qui concorde parfaitement avec les constantes du mésitylène.

20 cm³ du carbure brut, chauffés au bain-marie avec 30 cm³ d'acide sulfurique concentré, se dissolvent intégralement en donnant une solution rose. Cette solution, diluée de 70 cm³ d'eau, se prend en une masse de cristaux. Ces cristaux essorés, recristallisés dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique (1,09), essorés de nouveau et séchés sur plaque poreuse, pèsent 26 g. et fondent en capillaire scellé vers 75,5-76,5°. Point de fusion du mélange avec l'acide mésitylènesulfonique pur 76-77°, de l'acide pur 77°.

Ce dosage nous démontre que le mésitylène brut contient au moins 77,2 0/0 de mésitylène (20 cm³ = 17,3 g. pourraient donner 33,7 g de $C^9H^{11}SO^3H.2H^2O$): en réalité il doit être encore plus pur, puisqu'il faut tenir compte des pertes pendant les recristallisations. Désire-t-on l'avoir à l'état de pureté irréprochable, alors on n'a qu'à le transformer en acide sulfonique, le purifier par cristallisation et l'hydrolyser à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré.

Ces faits démontrent que l'assertion de Moschner n'est point conforme à la réalité. Quant au carbure resté, non dissous pendant la sulfonation, il contient du mésitylène. 115 cm³ de ce carbure, traités par 180 cm³ d'acide sulfurique concentré dans les conditions précitées, laissèrent 50 cm³ de carbure non dissous. La couche acide fournit 92 g. d'acide mésitylènesulfonique fondant à 75-76°, ce qui équivaut à 47 g. de mésitylène.

Somme toute, des 700 cm³ de la fraction 163-169° du benzol lourd ont été retirés presque 200 g. de mésitylène à l'état de pureté.

Laboratoire du Synthèse Organique de l'Académie des Sciences
de l'U. R. S. S., Léningrad.

N° 146. — Contribution à l'étude des réactions mutuelles des phosphates et des sols ; 1re note : Action de la chaux sur le phosphate monocalcique ; par J. CLARENS et M. BRUNETON.

(15.7.1933.)

L'action des bases sur l'acide phosphorique a été souvent étudiée, on trouvera dans une thèse récente (1) une bibliographie complète relative à ce sujet. Les résultats publiés ici, quoique sommaires, apportent des précisions nouvelles malgré la simplicité des méthodes employées.

Mode opératoire. — Des volumes égaux d'une solution de phosphate monocalcique (biphosphate de chaux Poulenc) sont traités par des quantités croissantes d'une solution de chaux, sous un volume constant de 50 cm³. On agite un certain temps, puis on filtre. Sur 40 cm³ de la solution filtrée on dose l'acide phosphorique restant.

L'acide phosphorique a été dosé par la méthode au nitrate d'uranyle qui, en l'espèce, n'est pas absolument correcte à cause de la présence du calcium. Les résultats sont satisfaisants à la condition de verser la solution de phosphate dans celle d'uranyle à l'ébullition en présence naturellement d'acétate de sodium acétique. La fin de la réaction est indiquée lorsqu'un petit cristal de ferro cyanure de potassium ne s'entoure plus d'une auréole brune lorsqu'on le fait tomber dans une goutte de la solution (Frésénius).

Dans toutes les expériences la même solution de phosphate monocalcique a été employée. Elle a été obtenue en dissolvant environ 9 grammes de phosphate dans 1000 cm³ d'eau, et titrée par rapport à une solution de phosphate monoammonique renfermant par litre $\frac{PO^4H^3}{30}$ soit $\frac{P^2O^5}{60}$ donc décinormale au sens habituel que l'on donne à ce terme en alcalimétrie. Dans la suite, nous évaluerons toujours les quantités de P^2O^5 en expérience en choisissant comme unité la quantité contenue dans 1 cm³ de cette liqueur.

Les solutions de chaux employées, aussi concentrées que possible, ont un titre quelque peu variable ; on évaluera les quantités de base en expérience en cm³ de solution alcaline décinormale.

1re Série d'expériences à la température ordinaire du laboratoire.

Dans un premier tube on mettra 10 cm³ d'une solution de phosphate monocalcique d'une concentration exactement deux fois plus grande que celle de la solution monoammonique définie plus haut. Par conséquent, pour faire passer la quantité de phosphate monocalcique contenue dans 10 cm³ de cette solution à l'état de dicalcique, il faudra $\frac{20}{3} = 6,66$ d'une solution basique $n/10$, et pour l'amener à l'état de phosphate tricalcique il en faudra $2 \times \frac{20}{3} = 13,33$.

(1) PALLU ; Thèse de Doctorat de l'Université de Paris, janvier 1933.

Le rapport de l'acide précipité exprimé en solution d'acide $n/10$ (toujours au sens acidimétrique du mot) au nombre de cm^3 de solution basique nécessaire à la précipitation sera $\frac{20}{6,66} = 3$ pour la formation de phosphate bicalcique, $\frac{20}{13,33} = 1,5$ pour la formation de tricalcique.

Ces 10 cm^3 de phosphate monocalcique seront traités par 5 cm^3 d'une eau de chaux dont 20 cm^3 exigent pour leur neutralisation 8,5 cm^3 d'une liqueur acide décinormale. On amènera le volume à 50 cm^3 avec 35 cm^3 d'eau. En réalité pour faire ce mélange on opère dans l'ordre suivant : on introduit d'abord dans le tube les 10 cm^3 de phosphate, puis les 35 cm^3 d'eau, puis les 5 cm^3 d'eau de chaux (2 cm^3 en liqueur $n/10$) goutte à goutte en faisant glisser sur les parois du tube pour, autant que possible, ne pas mélanger les liquides pendant l'opération, et enfin on fait le mélange d'un seul coup par agitation du tube.

On fera de même un deuxième tube avec 10 cm^3 de la solution phosphatée, 30 cm^3 d'eau et 10 cm^3 de la même solution de chaux (4 cm^3 en liqueur $n/10$) et ainsi de suite pour les tubes suivants.

On agite ces tubes quelques heures, puis on filtre, et sur 40 cm^3 on dose l'acide phosphorique par la méthode indiquée. 40 cm^3 de la liqueur filtrée sont versés dans 10 cm^3 de nitrate d'uranyle. Dans l'exemple cité tout l'uranyle n'est pas précipité ; on rend la précipitation totale par addition d'une quantité convenable de phosphate d'ammonium titré et précédemment comparé à la solution de nitrate d'uranyle employée.

Une première constatation s'impose : c'est que les résultats varient sensiblement suivant le temps qui s'écoule entre le mélange des liquides et le titrage. L'équilibre met plusieurs jours à s'établir, les résultats de l'expérience présente ont été obtenus après environ trois jours de contact et environ six heures d'agitation par jour. L'équilibre ici ne semble pas encore rigoureusement atteint. L'approximation néanmoins est suffisante pour bien définir l'allure du phénomène.

Les 10 cm^3 de la solution de nitrate employée, additionnés de 5 cm^3 de la solution habituelle d'acétate de sodium acétique, et portés à l'ébullition exigent, jusqu'à la cessation de la réaction indicatrice, 19,2 cm^3 de phosphate d'ammonium $\left(1000 \text{ cm}^3 \text{ contenant } \frac{P^2O^5}{60}\right)$. Un essai à blanc indique que la réaction indicatrice ne se produit qu'avec 0,3 cm^3 de nitrate d'uranyle dans le volume généralement employé ; dans le titrage il y a donc en réalité 9,7 cm^3 de nitrate d'uranyle précipité par 19,2 cm^3 de la solution $n/10$ de phosphate d'ammonium.

Résultats obtenus pour le premier tube. Après addition de 40 cm^3 de la liqueur filtrée il faut encore 5,55 cm^3 de phosphate d'ammonium pour précipiter tout l'uranyle des 10 cm^3 de nitrate employés. La quantité de solution de nitrate d'uranyle précipitée par P^2O^5 restant dans les 40 cm^3 de la liqueur filtrée est donc de $9,7 - \frac{5,55 \times 9,7}{19,2} = 6,9$

et pour 50 cm³, totalité de la liqueur, elle est de $6{,}9 + \frac{6{,}9}{4} = 8{,}6$ correspondant à $\frac{8{,}6 \times 19{,}2}{9{,}7} = 16{,}96$ cm³. La quantité totale de P^2O^5 en expérience étant de 20 cm³, toujours avec la même unité, la quantité précipitée est de $20 - 16{,}96 = 3{,}04$ cm³.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau suivant.

La première colonne contient les numéros des tubes en expérience, la deuxième les quantités d'eau de chaux exprimées en cm³ de liqueur $n/10$, la troisième la quantité de P^2O^5 précipitée.

Les résultats sont représentés par le graphique suivant, figure 1, dans lequel on porte en ordonnées les quantités de P^2O^5 précipitées et en abscisses les quantités de chaux en liqueur $n/10$.

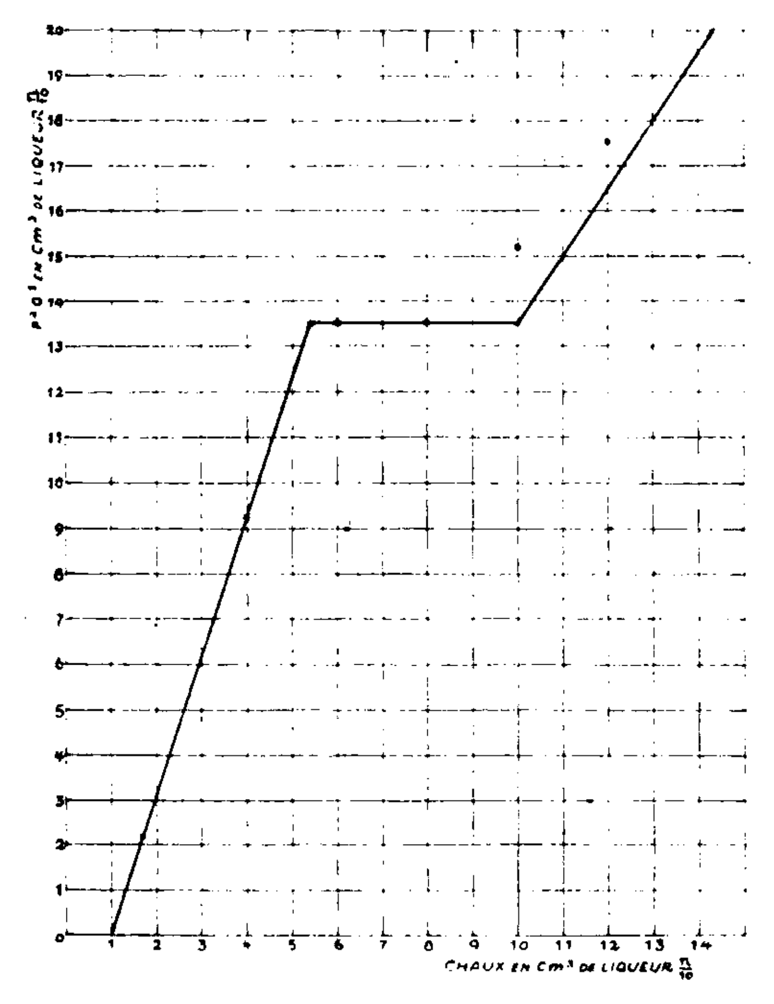


Fig. 1.

N°s	Chaux employée	P^2O^5 précipité	N°s	Chaux employée	P^2O^5 précipité
1	2	2,95	4	8	13,5
2	4	9,1	5	10	15,2
3	6	13,5	6	12	17,5

Interprétation des résultats. — Ces nombres ne correspondant qu'à une durée de contact de trois jours il est vraisemblable que les résultats seraient quelque peu modifiés en attendant plus longtemps ; mais il ne nous a pas été possible de réaliser des conditions

meilleures. En variant la durée de contact de quelques heures à trois jours les premiers points sont, quelle que soit l'expérience, sur des droites de coefficient angulaire toujours très voisin de 3 correspondant comme il a été dit à la transformation du phosphate monocalcique en phosphate bicalcique. Ces droites coupent l'axe horizontal en des points d'abscisses quelque peu variables avec la durée de l'expérience marquant un seuil au début de la réaction, de 1 cm^3 dans l'expérience représentée. Les quantités de chaux augmentant on trouve pour des points successifs, ici ceux d'abscisses 6 et 8, des résultats identiques. La courbe présente un palier dont l'explication est d'ailleurs facile.

Le système a trois composants indépendants : phosphate monocalcique, chaux et eau. Au début l'allure de la courbe montre indiscutablement que du phosphate bicalcique se forme seul, donc une seule phase solide et une liquide ; le nombre des degrés de liberté est alors de 3 dont la température et la pression. La composition de la phase liquide, elle, peut être définie par les concentrations en acide phosphorique non encore précipité et en chaux. Nous disposons dans ces conditions encore d'un degré de liberté et effectivement la concentration en P^2O^5 varie puisque les doses précipitées augmentent d'un point à l'autre. Le coude indique évidemment la formation d'une autre phase qui ne peut être que du phosphate tricalcique. Le nombre des degrés de liberté n'est plus alors que de 2. Donc dans la phase liquide, ni la quantité d'acide phosphorique, ni celle de chaux, ne doivent plus varier, toute la chaux ajoutée est utilisée à la transformation du dicalcique en tricalcique. La réaction continuant à cette allure, le plateau aurait une longueur mesurée par la quantité de chaux nécessaire pour transformer 13,5 (ordonnée du plateau) d'acide phosphorique de phosphate bicalcique en phosphate tricalcique soit $\frac{13,5}{3} = 4,5$. Après quoi la phase bicalcique ayant disparu, le système reprend une liberté et la quantité d'acide précipitée augmente de nouveau jusqu'à la transformation totale en phosphate tricalcique, la quantité de chaux en solution restant toujours la même. Le segment théorique représentatif de la réaction, articulé au point d'abscisse 10, aurait un coefficient angulaire de 1,5 correspondant à la transformation du phosphate monocalcique en tricalcique et aboutirait au point d'ordonnée 20 et d'abscisse 14,33 correspondant à la transformation intégrale de tout le phosphate monocalcique mis en expérience en tricalcique. Pratiquement les points expérimentaux sont nettement au-dessus de la courbe théorique figurée sur le graphique, ce qui s'explique par un retard dans la réaction qui n'a pas atteint son équilibre même après trois jours de contact.

2e Série d'expériences à la température du bain-marie bouillant.

On constate encore un décalage des résultats suivant la durée de l'expérience. Les résultats donnés sont obtenus au bout d'une durée de contact de trois jours avec un chauffage intermittent de

quinze heures. Les conditions de l'expérience ne sont pas correctes, il eut fallu chauffer d'une façon continue, refroidir très rapidement, puis titrer pour éviter toute modification de l'équilibre ; mais les ressources du laboratoire ne permettent un chauffage continu que de quelques heures seulement.

Les conditions d'expérience ont été identiques à celles précisées plus haut et le tableau ci-dessous comprend trois colonnes dont la signification est la même que dans le tableau précédent. Qnant à la *figure* 2 elle a été construite comme la *figure* 1.

Nos	Chaux employée	P^2O^5 précipité
1	2,2	2,06
2	4,4	5,22
3	5,6	8,62
4	8,8	11,75

Fig. 2.

Interprétation des résultats. — On constate que les différents points sont sensiblement sur une même droite de coefficient angulaire 1,5 correspondant à la formation d'emblée de tricalcique. Au début se trouve un seuil de 0,75.

Le schéma 2 peut être considéré comme la limite du schéma 1. Le plateau s'est abaissé et réduit, la première partie de la courbe correspondant au bicalcique diminue jusqu'à devenir nulle, et le deuxième segment ascendant part de l'axe des abscisses.

Conclusion. — Il résulte de tout ce qui précède que le dosage de l'acide phosphorique par la chaux par les procédés alcalimétriques habituels ne peut donner de résultats satisfaisants. Les conditions de précipitation des différents phosphates sont précisées et ces renseignements peuvent être utilisés pour l'obtention de phosphates précipités industriels de composition déterminée.

N° 147. — De nouvelles recherches sur la trinitro-2.4.6-benzalaniline. Transformation de celle-ci dans un système indazolonique; par S. SECAREANU et I. LUPAS.

(17.7.1933.)

Sous l'action du carbonate de sodium en milieu alcoolique la 2.4.6-trinitrobenzalaniline se transforme presque totalement en dinitro-4.6-N-oxo-phényl-2-indazolone :

Dans ces conditions on obtient cette substance sous forme d'un sel de sodium d'où on peut l'isoler à l'aide des acides. La substance fournit un sel d'argent qui, par condensation avec l'iodure d'éthyle, donne naissance à la dinitro-4.6-N-oxo-éthoxy-3-phényl-2-indazol.

En poursuivant l'étude que l'un de nous (1) a entrepris il y a quelque temps sur le trinitro-2.4.6-benzaldéhyde et ses dérivés azométhiniques, notre attention a été retenue encore sur une observation des plus intéressantes et dont les détails seront exposés dans ce qui suit.

Le phénomème que nous décrivons est intéressant en ce sens qu'il projette un jour nouveau sur les relations encore mal connues qui existent entre un groupement azométhinique et un groupement voisin orthonitré. D'après ce qu'on le sait, on rencontre ce voisinage dans les bases de Schiff de l'*o*-nitro, dinitro-2.4 et trinitro-2.4.6-benzaldéhyde. En attendant qu'à ce point de vue l'étude des deux premières substances soit achevée, ce mémoire aura pour objet seulement le comportement chimique de la trinitrobenzalaniline.

Nous nous permettrons d'abord de rappeler — et pour nous placer, dès le début, dans le cadre théorique nécessaire —, que sur une question analogue on a déjà entamé une longue discussion sans pourtant avoir abouti à trancher la question. Cette discussion avait pour objet non pas les bases de Schiff des ortho-nitrobenzaldéhydes mais précisément les aldéhydes tels quels. Le point essentiel de la question était de savoir si l'*o*-nitrobenzaldéhyde, c'est-à-dire le premier terme de la série de ces nitroaldéhydes aromatiques, est susceptible ou non de la tautomérie représentée par le schéma suivant :

HC=O ; —NO^2 ⇄ OH ; C ; O ; N ; O

ou en d'autres termes si la substance peut réagir dans certaines conditions sous forme d'un dérivé oxy-3-benzisoxazolonique.

(1) S. Secareanu. Voir ce *Bull.*, 1933, t. 53, p. 1016 et 1024.

Cette opinion soutenue et non sans raison par Tanasescu (2) a trouvé des objections du côté de Gilman et Fothergill (3) et de Arndt et ses collaborateurs (4). A toutes ces objections Tanasescu a donné une réponse parue dans ce *Bulletin* (5).

Nous n'avons pas l'intention d'exposer les détails de cette discussion, mais ce qu'il faut accentuer à cette occasion c'est que pour soutenir ces deux points de vue diamétralement opposés, on avait d'une part ou d'une autre, des raisons imposées uniquement par l'expérience même.

Ainsi Tanasescu admet, entre autres, cette tautomérie pour avoir réussi à isoler par condensation du chloro-5-nitro-2-benzaldéhyde avec les hydrocarbures aryliques, des N-oxo-aryl-anthranyles (6) de la forme :

Aryle
C
Cl
O
N
O

tandis que Arndt et ses collaborateurs en synthétisant leur « nitraldine » :

H
C
O
CH^2
N
O
O

croyent pouvoir conclure que l'o-nitrobenzaldéhyde n'est pas susceptible de tautomérie.

Comme on peut le remarquer, les faits expérimentaux apportés à ce sujet se circonscrivent toujours dans le champ du comportement chimique des aldéhydes tels quels. Comme tous ces faits ne suffisent pas à trancher la controverse exposée ci-dessus, nous nous permettrons d'exprimer l'opinion qu'à cette discussion (qui a pour objet de préciser les influences réciproques qui s'établissent entre les groupements nitro et carbonyle de la molécule des nitrobenzaldéhydes) il convient de rattacher aussi le comportement chimique de leurs bases de Schiff, dont la constitution est tout à fait analogue.

(2) Tanasescu, *Bull Soc. Chim.*, 1927, t 41, p. 1497.
(3) H. Gilman et R. Fothergill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 2815
(4) Arndt, *Ber.*, 1927, t. 60, p. 446; 1928, t. 61, p. 1125. — Arndt, B. Eisert et W. Partale, *Ber.*, 1928, t. 61, p. 1107.
(5) Tanasescu, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 1117 et 1264.
(6) Tanasescu et Macarovici, *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 1295.

Bien que le trinitrobenzaldéhyde et la trinitro-2.4.6-benzalaniline se différencient par l'effet cumulatif des trois groupements nitro. en quelque sorte du premier terme de la série et que, par conséquent, ils offrent aussi des anomalies pourtant explicables, il n'apparaît pas moins vrai que cette substance garde toujours le caractère ortho-nitroaldéhydique et que de ce fait les phénomènes exposés plus loin ont une signification particulière.

Le point de départ de ces phénomènes réside dans le fait qu'en chauffant le trinitro-2.4.6-benzalaniline avec du carbonate de sodium en milieu alcoolique on obtient au bout de 2 heures une substance qu'il est aisé de caractériser comme sel de sodium. Cette substance, très bien cristallisée et de couleur jaune, est soluble dans l'alcool à chaud mais se dépose en refroidissant la solution. Elle est également soluble dans l'eau d'où on peut facilement la faire cristalliser. Douée d'une grande explosivité à son point de fusion, la substance laisse un dépôt alcalin et ne peut être analysée avec précision. Son pourcentage de carbone varie aux environs de 47 0/0, celui de l'azote et de l'hydrogène accuse respectivement 15,84 et 4,95. De plus, son point de fusion accompagné d'une décomposition totale reste incertain à 240° environ, de sorte qu'un critérium de pureté fait défaut. Nous avons donc renoncé d'insister sur ce corps d'autant plus que les faits ultérieurs ont rendu ce travail superflu. En effet, en acidulant sa solution aqueuse avec de l'acide chlorhydrique ou acétique on précipite facilement une substance jaune cristallisée en fines aiguilles, qu'on purifie dans l'alcool, dans le benzène ou dans l'acide acétique glacial. Purifiée successivement une fois dans l'alcool et après dans l'acide acétique, son point de fusion se place à 252° sans décomposition. Les analyses centésimales de cette substance accusent les mêmes données que celles qui correspondent à la base de Schiff initiale. Mais comme cette dernière fond à 171°, le nouveau produit ne peut être qu'un produit de transformation de la trinitrobenzalaniline, qui, dans ces con-

$CH{=}N.C^6H^5$; NO^2 ; NO^2 ; NO^2 (I) $\xrightarrow[\text{Alcool}]{CO^3Na^2}$ ONa ; C ; NO^2 ; NO^2 ; $N.C^6H^5$; N ; O (II) $\xrightarrow{\text{Acide}}$

OH ; C ; NO^2 ; NO^2 ; $N.C^6H^5$; N ; O (III)

ditions, engendre une substance nettement acide et dont la formule brute reste la même.

Pour des raisons qu'on verra plus loin nous avons attribué à ce corps la structure d'une N-oxo-dinitro-4.6-phényl-2-indazolone (III), de sorte que sous l'action du carbonate de sodium la trinitrobenzalaniline (I) se transforme d'après le schéma ci-dessus.

Le sel de sodium dont nous venons de parler est donc représenté par la formule II.

Il est à remarquer que la substance III pourrait agir théoriquement aussi sous la forme tautomère IV :

O, NO^2, C, NO^2—, $N.C^6H^5$ (IV), N, OH

mais son caractère général rend néanmoins cette éventualité à peine probable.

La substance III fournit facilement un sel d'argent. Il suffit dans ce but d'ajouter à sa solution alcoolique de l'azotate d'argent préalablement dissous dans l'alcool. Très peu soluble dans ce milieu, le sel se dépose aussitôt sous forme de fines aiguilles jaunes et à l'état de pureté. L'analyse montre que le pourcentage de l'argent correspond parfaitement à la formule III. De plus, le poids moléculaire calculé à l'aide de ce sel d'argent est 308-311 tandis que le poids moléculaire théorique est 316. Il ne reste donc aucun doute sur ce point important de la question. L'intérêt de ce sel d'argent est pourtant plus grand encore car il fournit sous l'action de l'iodure d'éthyle un dérivé éthoxy de la forme (V), c'est-à-dire un N-oxo-dinitro-4.6-éthoxy-3-phényl-2-indazol :

OC^2H^5, NO^2, C, NO^2, $N.C^6H^5$ (V), N, O

C'est une substance orangée ressemblant au bichromate de potassium, très bien cristallisée, facilement soluble dans le benzène et l'acide acétique et un peu moins dans l'alcool. Purifiée dans l'acide acétique la substance fond à 148° sans décomposition.

L'obtention de ce dérivé éthoxy confirme pleinement la structure de la substance (III) et implicitement rend très clair le pro-

cessus qui a lieu en soumettaut la trinitrobenzalaniline sons l'action du carbonate de sodium.

Nous avons tous les motifs de penser que ce comportement chimique d'une base de Schiff ortho-nitrée, a beaucoup de portée aussi dans la discussion entamée entre les auteurs cités sur la tautomérie des ortho-nitrobenzaldéhydes en général. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette question.

Partie expérimentale.

Sel de sodium de la N-oxo-dinitro-4.6-phényl-2-indazolone.

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{ONa} \\
| \\
\mathrm{C} \\
(\mathrm{NO}^2)^2\mathrm{C}^6\mathrm{H}^2<|>\mathrm{N}.\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 \\
\mathrm{N} \\
\| \\
\mathrm{O}
\end{array}
$$

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on chauffe à l'ébullition pendant 2 heures, 6 g. de trinitrobenzalaniline pure avec 3 g. de carbonate de sodium (hydraté) et 120 cm³ d'alcool. On laisse refroidir et on filtre après quelques heures le produit cristallin qui s'est déposé. Ensuite on distille le filtrat alcoolique afin d'obtenir une solution concentrée et on essore à la trompe la masse de cristaux qui s'en sépare. En réunissant ce produit avec le premier on obtient 4,8 g. de substance. On la fait bouillir avec 40 cm³ de benzène afin de dissoudre la base de Schiff encore non transformée et on filtre à chaud. Il reste insoluble 3,2 g. de substance jaune-marron, cristallisée, qu'on dissout dans 100 cm³ d'eau environ en chauffant et en agitant fréquemment. Par une nouvelle filtration à chaud la substance se sépare du filtrat aqueux sous forme de longues prismes dorées. F. 240° environ (avec décomposition). Dans le tube à combustion la substance explose violemment en laissant une grande masse charbonneuse mélangée d'un résidu minéral alcalin.

Analyse. — Subst., 0,006430 g.; N^2, 0,921 cm³ à 22°,5 et 727 mm. — Trouvé : N 0/0, 15.84. — Calculé pour $C^{13}H^7O^6N^4Na$: N 0/0, 16.57.

N-oxo-dinitro-4.6-phényl-2-indazolone.

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{OH} \\
| \\
\mathrm{C} \\
(\mathrm{NO}^2)^2\mathrm{C}^6\mathrm{H}^2<|>\mathrm{N}.\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 \\
\mathrm{N} \\
\| \\
\mathrm{O}
\end{array}
$$

En acidulant avec de l'acide acétique la solution aqueuse de la substance obtenue ci-dessus, il se dépose immédiatement une

grande masse de cristaux aciculaires, de couleur jaune orangée, qu'on filtre au bout de quelque temps. Purifiée une fois dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, la substance fond à 252°, sans décomposition.

Remarque. — La mise en liberté de la substance est complète seulement à l'aide d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique; mais dès le début de ces recherches, et pour éviter toute complication éventuelle, nous avons préféré l'acide acétique. Nous avons ultérieurement reconnu que la substance est stable vis-à-vis des acides minéraux. Ces faits montrent que la substance est un acide assez fort.

Analyse. — I. Subst., 0,008250 g.; CO^2, 0,1506 g.; H^2O, 0,00202 g. — Trouvé: C 0/0, 49,78: H 0/0, 2.74. — II. Subst., 0,007755 g. N^2, 1,269 cm³ à 21 et 723 mm. — Trouvé: N 0/0, 17.95. — Calculé pour $C^{13}H^8O^6N^4$: C 0/0, 49.37; H 0/0, 2.53; N 0/0, 17,72.

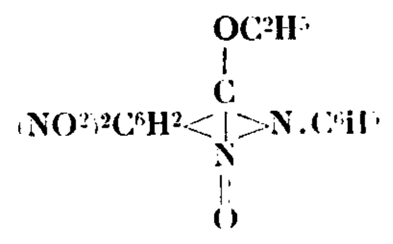
Sel d'argent de la N-oxo-dinitro-4.6-phényl-2-indazolone.

On dissout à chaud 0,5 g. de substance préparée comme ci-dessus et quand la solution est complètement à l'ébullition on ajoute de l'azotate d'argent préalablement dissous dans quelques cm³ d'alcool à 85 0/0. Cette dernière solution doit être également chaude. On agite quelques instants et on refroidit immédiatement sous un courant d'esn. Le sel d'argent se sépare dans ces conditions très facilement sous forme de fines aiguilles jaunes. On filtre après un quart d'heure et on dessèche à 100°. De cette façon ou obtient le sel à l'état pur et le rendement est presque quantitatif. La substance se décompose à 250° environ.

Par ébuilition prolongée dans l'alcool la substance commence à se décomposer partiellement.

Analyse. — Subst., 0,00818 g.; argent métallique, 0,00211 g. — Trouvé: Ag 0/0, 25,79. — Calculé pour $C^{13}H^7O^6N^4Ag$: Ag 0/0, 25,54. — Trouvé: Poids moléculaire 311,4. — Calculé pour $C^{13}H^8O^6N^4$: Poids moléculaire 316.

N-oxo-dinitro-4.6-éthoxy-3-phényl-2-indazol.



On dissout 0,4 g. de sel d'argent préparé comme il a été indiqué ci-dessus dans 30 cm³ de benzène, on ajoute 1 cm³ d'iodure d'éthyle et un peu d'alcool et on chauffe jusqu'à ébuilition. En quelques minutes il se dépose une grande quantité d'iodure d'argent. Après refroidissement on filtre l'iodure d'argent et on laisse le filtrat se reposer. Le lendemain on enlève par filtration encore une appré-

ciable quantité de sel minéral. On évapore au bain-marie ce filtrat benzénique de sorte qu'on obtient un résidu orangé, cristallin, très soluble dans le benzène ou l'acide acétique et moins dans l'alcool. Pour purifier complètement la substance on opère de la façon suivante : on commence par dissoudre à froid la substance dans 2 à 3 cm^3 de benzène. Dans ces conditions il ne reste insoluble qu'une quantité infime d'un produit (probablement du sel d'argent n'ayant pas réagi) qui rend néanmoins la solution opalescente et qui passe facilement à travers le filtre. On sépare cette fine suspension en centrifugeant à 4000 tours et on évapore au bain-marie et à sec, la solution benzénique claire. On cristallise finalement le résidu ainsi obtenu dans la quantité strictement nécessaire d'acide acétique glacial (1 cm^3 environ).

Propriétés. — Substance cristalline, orangée, ressemblant au bichromate de potassium et qui fond à 148° sans décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0,007060 g.; N^2, 1,048 cm^3 à 21° et 729 mm. — Trouvé : N 0/0, 16.53. — II. Subst., 0,00559 g.; CO^2, 0,01072; H^2O, 0,00199 g. — Trouvé : C 0/0, 52.30; H 0/0, 3.98. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^{6}N^{4}$: C 0/0, 52.32; H 0/0, 3.49; N 0/0, 16.26.

(Institut de Pharmacie de l'Université de Cluj, Roumanie).

N° 148. — La phototropie des semicarbasones des cétones éthyléniques (II° communication); par C. V. GHEORGHIU.

(19.7.1933.)

Dans ce travail, nous avons étudié la phototropie (changement de couleur sous l'influence de la lumière) des semicarbazones des cétones éthyléniques du type Ar.CH=CH.CO.R (I *a*) et Ar.CH=C(R).CO.CH^3 (I *b*). Les semicarbazones des cétones du type I *a* seulement sont en général phototropes: comme la phototropie est liée à la présence des doubles liaisons conjuguées avec le noyau benzénique, toutes les causes qui perturbent la conjugaison font diminuer ou disparaître la phototropie.

Le changement phototropique consiste très probablement en un déplacement des électrons de valence, provoqué par l'action de la lumière. Il en résulte un système ayant une autre configuration électronique, et, par conséquence, une autre couleur.

Dans une note publiée en collaboration avec B. Arwentiew daus ce *Bulletin* (1), nous avons montré que les semicarbazones des cétones éthyléniques du type : *Ar.CH=CH.CO.R* (I *a*) (Ar=aryle, R=alcoyle ou aryle), résultant de la condensation des méthylcétones avec les aldéhydes aromatiques, sont phototropes, c'est-à-dire que, sous l'influence de la lumière, elles subissent un changement de couleur, tandis que celles des cétones isomères : *Ar.CH=*

(1) C. V. Gheorghiu et B. Arwentiew. *Bull. Soc. chim.* (4) 1930, t. 47, p. 195.

C(R).CO.CH^3 (1*b*) obtenues par condensation acide, sont insensibles à la lumière.

I. Heilbron et J. Wilson (2), qui ont étudié pour la première fois la phototropie des semicarbazones de la chalcone (phényl-styrylcétone), ont considéré la transformation sous l'influence de la lumière, comme une isomérisation stéréochimique, et ils ont désigné les quatre isomères possibles par les lettres grecques, α, β, γ et δ.

La semicarbazone incolore insensible à la lumière fut nommée α, celle qui sous l'influence de la lumière devient jaune γ, et les formes correspondantes δ et β :

(II *a*)
$$\begin{array}{c} C^6H^5.C.H \\ \| \\ H.C.C.C^6H^5 \\ \| \\ NH^2.CO.NH.N \end{array}$$
Forme α (incolore).

(II *b*)
$$\begin{array}{c} C^6H^5.C.H \\ \| \\ H.C.C.C^6H^5 \\ \| \\ N.NH.CO.NH^2 \end{array}$$
Forme δ.

(II *c*)
$$\begin{array}{c} HC.C^6H^5 \\ \| \\ H.C.C.C^6H^5 \\ \| \\ NH^2.CO.NH.N \end{array}$$
Forme γ (incolore).

(II *d*)
$$\begin{array}{c} H.C.C^6H^5 \\ \| \\ H.C.C.C^6H^5 \\ \| \\ N.NH.CO.NH^2 \end{array}$$
Forme β (jaune).

H. Stobbe et K. Bremer (3), dans un mémoire sur la tautomérisation des semicarbazones des chalcones, insistent sur le fait que, seules les semicarbazones des cétones éthyléniques du type *Ar.CH=CH.CO.R* sont susceptibles d'une isomérisation photochimique. Ils conservent la nomenclature de Heilbron et Wilson, mais ils considèrent le changement phototropique comme une tautomérisation de ce type :

$$C^6H^5.CH{=}CH.C[C^6H^5]{=}N.NH.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.NH^2 \rightleftarrows C^6H^5.CH{=}CH.C[C^6H^5]{=}N.N{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}.NH^2$$

(III) Vraie amide. ou Aminohydrine.

$$C^6H^5.CH{=}CH.C[C^6H^5]{=}N.NH\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}NH$$

Iminohydrine.

isomérisation réglée par la présence des doubles liaisons éthyléniques conjuguées.

Les nombreux travaux de Heilbron, Wilson et ses collaborateurs (4) et celui de H. Stobbe et K. Bremer (*loc. cit.*) concernent surtout la phototropie des semicarbazones des chalcones (1*a*, R = aryle) et seulement, dans quelques cas, on y trouve des indications sur les semicarbazones des cétones du type 1*a* à radical alcoylé.

(2) I. Heilbron et Wilson. *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1482.

(3) H. Stobbe et K. Bremer, *J. prakt. Chem.*, 1929, t. 123, p. 241.

(4) Heilbron et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1482 ; 1913, t. 103, p. 377, 1504. — Heilbron, Wilson et M. Sutherland, *J. Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 2892.

Il était indubitablement intéressant de voir le comportement phototropique des semicarbazones des cétones. I*a* et I*b* quand on varie le radical alcoylé R et le radical arylé Ar, c'est-à-dire de voir si les cétones I*a* seules donnent toujours des semicarbazones phototropes, ou s'il existe des exceptions et pourquoi. Enfin, de quelle nature est le changement phototropique.

Dans ce but nous avons préparé un grand nombre des semicarbazones des cétones éthyléniques des types I*a* et I*b*; les observations faites sur ce sujet sont discutées dans ce mémoire.

Si nous considérons la plus simple semicarbazone sensible à la lumière, celle de l'aldéhyde cinnamique (5) :

$$C^6H^5.\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H.\overset{\alpha'}{C}H{=}N.NH.CO.NH^2,$$

nous constatons qu'elle possède un système de deux doubles liaisons conjuguées et un noyau benzénique en conjugaison avec ces doubles liaisons (6).

En substituant l'hydrogène α par un radical arylé, on obtient les sémicarbazones des chalcones, dont la phototropie a été très bien étudiée par les auteurs précités.

La substitution de l'hydrogène α' par un radical alcoylé nous conduit aux semicarbazones des cétones type I*a*, qui, en général, sont phototropes.

Nous insisterons plus loin sur quelques exceptions, où nous avons constaté l'absence de propriétés phototropiques.

Enfin, la substitution de l'hydrogène α par un radical alcoylé et de l'hydrogène α' par le radical méthyle donne des semicarbazones de type I*b*, qui, en général, sauf dans un seul cas étudié par nous, sont insensibles à la lumière.

Cette absence de sensibilité à la lumière pour les semicarbazones des cétones de type I*b* est due, sans doute, à la présence du radical alcoyle en α qui modifie l'état du système des liaisons éthyléniques conjuguées, duquel dépend l'isomérisation phototropique.

Comme on le sait, l'introduction d'un radical alcoylé sur une double liaison éthylénique produit un état de saturation de cette liaison.

Ainsi H. Ley (7), dans un mémoire sur la saturation de la liaison éthylénique, met en évidence l'influence du radical méthyle introduit en α dans le stilbène $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$. « La substitution par un groupement en apparence si indifférent, CH^3, produit au

(5) Cette semicarbazone, étudiée par Wilson, Heilbron et Sutherland, *J. Chem. Soc.*, t. **105**, p 2892) présente le phénomène de phototropie inverse. A la lumière elle ne subit aucun changement visible, mais en la portant à l'obscurité elle se colore en jaune.

(6) A. Burawoy (*J. prakt. Chem*, 1932, t. **135**, p. 145) a montré de nouveau la conjugaison de noyau benzénique avec les doubles liaisons éthyléniques, fait établi depuis longtemps par les travaux de I. W. Brühl (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, t. **40**, p. 878), K. v. Auwers (*Lieb. Ann. Chem.*, 1921, t. **422**, p. 160, et F. Eisenlohr (*J. prakt. Chem.* (**2**), 1910, t. **82**, p. 65.

(7) H. Ley Ueber den Sätigunszustand der Lückenbindung, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1917, t. **50**, p. 243.

point de vue optique (absorption, réfraction, etc.) un changement comme si le dérivé éthylénique était transformé en hydrocarbure saturé : $C^6H^5.CH=CH.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5$. »

« Cette action de saturation produit par le méthyle sur la liaisou éthylénique dans le stilbène, ou le styrolène, dépend très probablement aussi de l'influence mutuelle entre le noyau benzénique et le groupement éthylénique. »

Auwers et Eisenlohr (8) depuis longtemps ont montré que l'exaltation de la réfraction moléculaire et de la dispersion des substances à doubles liaisons conjuguées, diminue par l'introduction de certains substituants (conjugaisons perturbées).

Enfin, Mme Ramart-Lucas et R. Trivédi (9), dans un article récent intitulé « Couleur et réactivité chimique dans la série ciunamique », montrent que l'introduction sur la chaîne des dérivés cinnamiques et méthylcinnamiques (acides, éthers, amide) d'un groupe CH^3 (qui par lui-même est incolore et n'a qu'une faible réactivité chimique) soit en α, soit en β, a pour effet de changer à la fois la couleur des dérivés cinnamiques et la réactivité des groupes acides, éther, amide.

D'autre part, nous pouvons mettre en parallèle l'action paralysante d'alcoyle en α sur la phototropie des cétones éthyléniques avec l'absence de dissociation ionique en radicaux colorés des benzonaphtospiropyranes substitués en 3' (VI).

Comme on le sait, I. Heilbron et Fr. Irving (10) ont montré que les cétones éthyléniques obtenues par la condensation de l'aldéhyde salicylique avec les méthylcétones donnent par une nouvelle condensation avec l'aldéhyde β-naphtolique des dérivés benzopyraniques (V et VI) substitués en 3 ou 3', selon que la condensation d'aldéhyde salicylique avec les cétones a eu lieu au méthyle ou au méthylène.

(V) R — CH=C(R) (4, 3) — C — CH=CH (3', 4') — O — O

(VI) R — CH=CH — C — C(R)=CH (3', 4') — O — O

Seuls les benzo-β-naphtospiropyranes substitués en 3 (formule V) donnent des colorations par chauffage dans des solvants inertes (xylène). Or, comme la coloration est produite par la dissociation ionique en radicaux, qui implique la rupture de noyau naphtopyranique, la présence du radical R en 3' (noyau naphtopyranique) empêche cette dissociation (11) :

(8) Auwers et Eisenlohr, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. **43**, p. 806, 827.

(9) Mme Ramart-Lucas et R. Trivédi, *Bull. Soc. chim.* (4), 1932, t. 53, p. 178.

(10) I. Heilbron et Fr. Irving, *J. Chem. Soc.*, 1929, t. **139**, p. 934-936.

(11) La dissociation ionique des spiropyranes a été imaginée par W. Dilthey, Wübken, C. Behres et E. Holterhoff (*J. prakt. Chem.*, 1926, t. **114**, p. 179), W. Dilthey et Wübken (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. **61**, p. 964) et puis admise aussi par les chercheurs anglais.

(VII) R, $CH=C.CO.CH^3$, OH → V ⇄ (VIII) R, $CH=C$, $CH=CH$, C, +, O, −O

Heilbron et Irving ont utilisé ce phénomène pour établir la structure des cétones éthyléniques qui proviennent de l'aldéhyde salicylique. Ainsi la cétone éthylénique obtenue avec la benzylméthylcétone (agent de condensation pipéridine) a, contrairement à ce qu'on devait attendre, la structure VII, car elle donne un spiropyrane qui se colore dans le xylène bouillant.

Nous ajoutons que la semicarbazone de cétone éthylénique de Heilbron et Irving n'est pas phototrope ; par conséquent, elle a précisément la structure attribuée par ces auteurs.

Dans le cas des semicarbazones des cétones éthyléniques du type I*a*, nous avons constaté que la phototropie dépend, d'une part, de la nature du radical R fixé eu α' et, d'autre part, de la substitution du noyau arylique. Tandis que, par exemple les semicarbazones des benzylidène-méthyléthylcétone (I*a*, $Ar=C^6H^5-$; $R=C^2H^5-$), o-oxybenzylidèneméthylcétone (I*a* $Ar=C^6H^4(OH)-$; $R=C^2H^5$) sont faiblement phototropes, celles des *o*-méthoxybenzylidène et anisylidène-méthyléthylcétone (I*a*, $Ar=CH^3O.C^6H^4$; $R=C^2H^5-$) sont très phototropes.

La substitution de l'hydrogène phénolique par le radical méthyle dans les cas cités a exalté la phototropie, de même que le groupement dioxyméthylène $\left(CH^2<^{O-}_{O-}\right)$ du pipéronal. En effet, la pipéronylidène-méthyléthylcétone (I*a*, $Ar=CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3-$; $R=C^2H^5-$) donne deux semicarbazones, une qui est peu sensible à la lumière, constituant la modification α (d'après la nomenclature de Heilbron et Wilson (12)) et l'autre qui est très phototrope, formant la modification γ.

La pipéronylidène-méthylpropylcétone (I*a*, $Ar=CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3-$; $R=C^3H^7-$) donne deux semicarbazones α et γ, dont le mélange est très phototrope. Par cristallisations répétées dans l'alcool, puis dans le chloroforme, on transforme le mélange intégralement en modification α, presque insensible à la lumière. Si on fait une seule cristallisation du mélange des deux isomères formé dans la réaction, dans lequel prédomine la forme γ et qu'on l'expose à la lumière, celle-ci devient jaune intense parce qu'elle contient très probablement seulement la modification γ.

Nous rappelons que Heilbron et Wilson (13) ont réalisé une transformation partielle de la semicarbazone α de la phénylstyrylcétone (II*a*) en modification γ (II*c*) avec un rendement de 30 0/0 et la transformation inverse (rend. 10 0/0) par l'action des rayons ultra-violets.

(12) Voir note 2.
(13) HEILBRON et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1482.

La transformation d'un mélange de deux isomères par cristallisations répétées n'est pas sans analogie. Ainsi, en préparant les oximes du furfurol, on obtient un mélange des deux isomères fondant à 63-64°, qui, par cristallisations répétées dans la ligroïne, donne l'isomère *anti*, tandis que par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution primitive alcaline contenant les deux isomères, on obtient l'isomère *syn*. (14).

L'α-anisylidène-méthylpropylcétone (I*a*, $Ar=CH^3O.C^6H^4.$; $R=C^3H^7$) donne une semicarbazone (F. 173-174°) qui, après séjour prolongé à la lumière diffuse, prend une nuance faiblement jaune, et, par exposition à la lumière solaire, se décolore. Portée à l'obscurité après l'exposition à la lumière solaire, elle prend de nouveau sa nuance jaune. Elle présente le phénomène de phototropie inverse observé pour la première fois par Wilson, Heilbron et Sutherland (*loc. cit.*, note 5) avec la semicarbazone de l'aldéhyde cinnamique. Cette substance fraîchement préparée est incolore. Exposée à la lumière diffuse, elle ne subit aucun changement apparent, mais, si on la place ensuite dans l'obscurité, elle prend une couleur jaune, qui disparaît de nouveau à la lumière.

L'isomère γ-anisylidène-méthylpropylcétone du type I*b* :

$$CH^3O.C^6H^4.CH=C<\begin{matrix}C^2H^5\\CO.CH^3\end{matrix}$$

obtenu par condensation acide, donne une semicarbazone (F. 214°), qui, contrairement à notre attente, présente aussi le phénomène de phototropie inverse et d'une manière plus inteuse que la semicarbazone de l'isomère α. C'est, à notre connaissance, le premier cas où une cétone du type I*b* donne une semicarbazone sensible à la lumière.

On pourrait penser que la phototropie inverse de cette semicarbazone est due à des traces d'impuretés formées lors de la condensation acide, car, la présence de certaines impuretés est parfois nécessaire pour qu'il y ait phototropie. C'est ainsi que, d'après Child et Smiles (15), l'acétanilide *p*-disulfoxyde et l'anilide *p*-disulfoxyde soigneusement purifiées ne sont pas phototropes, mais le deviennent quand elles contiennent de petites quantités (0,1-0,5 0/0) de disulfures correspondants. Toutefois, une purification soigneuse par des cristallisations répétées, ne fait pas disparaître les propriétés phototropiques de notre semicarbazone.

Mais, si nous considérons de nouveau le cas de dérivés spiropyraniques cité plus haut, W. Dilthey et H. Wübken (16) ont montré ultérieurement que le 3.3'-triméthylène-β naphtospyropyrane, qui d'après Dickinson et Heilbron (17), ne donne pas de coloration dans la pyridine, le xylène, le chloroforme bouillants, mais se colore dans l'oxyde de phényle bouillant (Eb. : 250°) ; par

(14) H. Goldschmidt et Zanoli, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 25, p. 2333, et C. V. Gheorghiu, *Ann. sci. uni. Jassy*, 1929, t. 16, p. 429.
(15) Child et Smiles, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2359; 1926, p. 2696.
(16) W. Dilthey et H. Wübken, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1928, t. 61, p. 964.
(17) R. Dickinson et Heilbron, *J. Chem. Soc.*, 1927, t. 130, p. 1699.

conséquent, il n'existe qu'une différence graduelle entre la dissociation des spiropyranes substitués en 3 et 3', qui dépend de la température. Peut-être que, dans le cas des semicarbazones des cétones I*a* et I*b* aussi, il n'y a qu'une différence graduelle en ce qui concerne les propriétés phototropiques.

L'α-pipéronylidène-méthylisopropylcétone(I*a*,Ar=$CH^2<^O_O>C^6H^3$-, R=$[CH^3]^2CH$-), contrairement à ce qu'on devait attendre, donne une semicarbazone non phototrope. De même, la semicarbasooe de benzyiidène-méthylisopropylcétone préparée par Lapworth et Hann (18) n'est pas phototrope.

L'absence de sensibilité à la lumière de ces semicarbazones est produite, sans doute, par la présence du radical isopropyle trouvé en α' par rapport au carbonyle. Comme on le sait, les groupes d'atomes non saturés conjugués causent une exaltation de la réfraction et de la dispersion moléculaire [Brühl (19)]. Mais, par substitution par des chaînes latérales fixées sur les atomes centraux ou sur les extrémités d'un système conjugué (-C=C-C=C-, -C=C-C=O), leurs propriétés optiques se trouvent diminuées (conjugaison perturbée).

D'autre part, parmi les isomères avec plusieurs liaisons éthyléniques, ceux à doubles liaisons conjuguées ont le plus haut point d'ébullition.

Si nous considérons les méthylisopropylcyclohexanones isomères, la combinaison avec la conjugaison non perturbée Δ_1-méthyl-1-isopropyl-5-cyclohexanone-3 (IX) a le point d'ébullition le plus élevé (244°), tandis que les combinaisons avec les conjugaisons très perturbées par le radical isopropyle (Δ_4, *p*-menthénone 3, (X) et Δ^1-méthyl-1-isopropyl-2-cyclo-hexanone-3 (XI) ont les points d'ébullition les plus bas (212° et 216°).

(IX) (X) (XI)

Cette différence entre les points d'ébullition a beaucoup étonné au commencement O. Wallach (20) qui a soigneusement étudié ces terpènes.

Enfin, R. Cornubert (21), en étudiant l'influence des groupes alcoyles sur les propriétés des cétones, a trouvé que, « le groupe *isopropyle* a une influence plus grande que le groupe éthyle, lequel intervient

(18) Lapworth et Hann, *J. Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 1489.

(19) Brühl, *Z. phys. Chem.*, 1891, t. **7**, p. 140; *J. prakt. Chem.*, 1894, t. **49**, p. 240.

(20) O. Wallach, *Lieb. Ann. Chem.*, 1911, t. **379**, p. **222**; **1913**, t. **397**, p. 209. Voir aussi W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 1931, vol. II, p. 136.

(21) R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1927, t. **41**, p. 601.

lui-même avec plus d'énergie que le groupe méthyle (alcoylation et coupure), mais il est possible que des groupes immédiatement supérieurs aient une influence moindre, comme tiendrait à le montrer l'essai de Kotz sur le groupe isobutyle. Dans tous les cas, l'influence du groupe *isopropyle*, plus forte que celle du groupe propylique normal, ressort des essais de condensation avec l'aldéhyde benzoïque ».

Vavon (22), dans son étude sur l'empêchement stérique, se référant aux travaux de Petrenko-Kritschenko (23) sur la vitesse de réaction du bisulfite et de la phénylhydrazine sur les cétones, et sur les siens propres, a conclu que, « en particulier le radical *isopropyle* apporte un empêchement plus marqué que celui de son isomère propyle et que, de plus, le radical isopropyle, plus petit, mais plus ramifié à son point d'attache que le radical amyle, a une influence plus grande ».

Pour voir si l'influence du radical isopropyle manifestée dans les nombreux cas cités a aussi une influence sur la phototropie quand il se trouve fixé dans le noyau benzénique, nous avons préparé les semicarbazones des cétones: α-*p*-isopropylbenzylidène-méthyléthylcétone (24), α.*p*-isopropylbenzylidène-méthylpropylcétone (25), et α.*p*-isopropylbenzylidène-méthylisobutylcétone et nous avons constaté qu'elles sont presque insensibles à la lumière.

Nous avons vu plus haut que le groupe méthoxy, fixé soit en en ortho, soit en para sur le noyau benzénique, provoque une phototropie intense des semicarbazones (les semicarbazones des α-anisylidène-méthyléthylcétone, α-anisylidène-méthylisobutylcétone, α-orthométhoxybenzylidène-méthyléthylcétone) et nous avons pensé à diminuer ou annuler l'action de radical *isopropyle* par l'introduction dans le noyau benzénique du groupe méthoxy. Dans ce but, nous avons condensé l'aldéhyde o-méthoxybenzoïque avec la méthyliso propylcétone et nous avons constaté que la semicarbazone de cétone éthylénique obtenue présente le phénomène de phototropie inverse. Ainsi il y a une influence mutuelle entre l'aryle et le radical isopropyle fixé en α'.

Nous verrons dans une future note qu'on peut modifier également l'action du radical isopropyle fixé en α', par un changement dans le reste semicarbazidique.

En effet, en préparant la thiosemicarbazone de l'α-pipéronylidène-méthylisopropylcétone :

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH{=}CH.C(C^3H^7){=}N.NH.CS.NH^2$$

nous avons constaté qu'elle est très phototrope, ce qui indique qu'à l'action mutuelle de l'aryle et de l'alcoyle, on doit ajouter aussi

(22) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1931, t. 49, p. 972.

(23) Petrenko-Kritschenko, *J. prakt. Chem.*, 1919, t. 81, p. 319; 1911. t. 84, p. 143; P. K. et Lord Kipaniszb, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, t. 34, p. 1702.

(24) Préparée pour la première fois par Harris et Warunis, *Lieb. Ann. Chem.*, 1903, t. 330, p. 257.

(25) Préparée par Warunis et P. Lekos, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 656.

celle du carbonyle (thiocarbonyle) du reste semicarbazidique (resp. thiosemicarbazidique).

Dans notre travail antérieur, nous avons constaté que les semicarbazones de la benzylidène, et de l'α-anisylidène-méthylisobutylcétone (I*a*, Ar=C^6H^5–, R=$(CH^3)^2CH.CH^2$- et I*a*, Ar=$CH^3O.C^6H^4$–, et R=$(CH^3)^2.CH.CH^2$–, sont très phototropes et que, par conséquent, le radical isobutyle n'a pas une action perturbante sur la conjugaison des doubles liaisons comme le radical isopropyle, ce qui est en parfaite concordance avec les observations de R. Cornubert (*loc. cit.*).

Vu le caractère aromatique du noyau furanique (le furfurol présente au point de vue chimique beaucoup de ressemblance avec l'aldéhyde benzoïque; par exemple, il subit la condensation benzoïnique, la réaction de Cannizzaro, qui s'accomplit avec grande facilité avec les aldéhydes aromatiques), nous avons préparé les semicarbazones de la furfurylidène-méthyléthylcétone (26) et de la furfurylidène-acétophénone et nous avons constaté qu'elles ne sont pas phototropes. Ce fait montre que le noyau benzénique seul peut entrer en conjugaison avec les doubles liaisons éthyléniques pour produire des propriétés phototropiques (26 *bis*).

En ce qui concerne le mécanisme du changement phototropique, nous ne croyons pas avoir encore réalisé des faits suffisants pour émettre des conclusions définitives; toutefois, nous avons tenu, dès maintenant, à faire quelques observations :

a) L'apparition de la phototropie est étroitement liée à la présence de doubles liaisons conjuguées avec un noyau benzénique: les causes qui perturbent la conjugaison (par exemple l'introduction d'un radical en position α) modifient aussi les propriétés phototropiques.

b) Le phénomène de la phototropie a lieu seulement à l'état solide; en solution, indépendamment du solvant, les deux formes (incolore et colorée) sont identiques (27).

(26) Itizo Kasiwagi, *Bull. Soc. Jap.*, 1926, t. 1, p. 90-95; *Zentral Blatt*, 1926, t. 2, p. 892.

(26 *bis*) La question de la conjugaison des doubles liaisons dans le noyau furanique n'est pas encore élucidée. H. Gilman et J. Dickey *Zentral Blatt*, 1933, I, p. 1128) supposent une oscillation entre les formules telles que I et II ou III et IV.

CH—CH / CH CH / O (I) — CH=CH / CH CH / O (II) — CH=CH / HC CH / O (III) — CH=CH / HC CH / O (IV)

(27) Voir aussi I. Heilbron, H. E. Hudson et D. M. Huisch. *J. Chem. Soc.*, t. 123, p. 2273, Markwald (*Z. Phys. Chem.*, 1899, t. 30, p. 140-145) qui a observé pour la première fois la phototropie, dans le cas des cristaux des tétrachloro-α-cétonaphtalène, a conclu que ce phénomène est caractéristique de l'état cristallin. Weigert (*Z. Elektrochem.*, 1918, t. 24, p. 222) a montré que les spectres d'absorption des cristaux de tétrachloro-cétonaphtalène et de leurs solutions dans le benzène sont identiques.

c) L'isomérie stéréochimique proposée par Heilbron et Wilson (28) est peu probable, et même Heilbron avec ses collaborateurs (29), dans une étude publiée en 1923 sur la phototropie, considèrent le changement phototropique comme un processus de déplacement des électrons de valence, provoqué par des influences électromagnétiques.

d) L'hypothèse de H. Stobbe et K. Bremer (*loc. cit.*) d'une tautomérisation des semicarbazones, n'est pas admissible, vu que la phototropie a lieu seulement à l'état solide, tandis que la tautomérisation se produit en solution ou à l'état liquide.

L'équilibre imaginé par ces auteurs a lieu très probablement en solution, mais pas à l'état solide (30).

Très probablement, la transformation phototropique des semicarbazones des cétones éthyléniques est due seulement à un déplacement des électrons de valence qui donne un système encore beaucoup moins saturé, ayant une autre configuration électronique et, par conséquent, une autre couleur (31).

Déjà, on a considéré pour les composés à doubles liaisons conjuguées deux formules électroniques; par exemple, pour le butadienne, la formule *a* représente l'état normal de la molécule et la formule *b*, la phase active dans le cas d'addition en 1.4 (32).

```
 H   H   H   H          H   H   H   H          H   H   H   H
 C ⁝ C : C ⁝ C    et    C : C : C : C.    ou  + C : C : C : C. —
 H  (a)      H          H  (b)      H          H⁺          -H
```

(28) Heilbron et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1482.

(29) Heilbron, H. E. Hudson et D. M. Huiscu, *J. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2273.

(30) H. Stobbe et K. Bremer (*loc. cit.*) ont étudié la tautomérisation en solution alcoolique et les spectres d'absorption ont été réalisés de même en solution. La variation de couleur par addition de méthylate de sodium aux solutions des semicarbazones est sans doute due à un équilibre entre la vraie semicarbazone et le sel sodique de semicarbazone (forme tautomère), mais l'équilibre ne peut subsister à l'état solide. D'ailleurs, nous croyons que la coloration par le méthylate ou par le chlorure ferrique, est un fait différent de la phototropie. Ces auteurs ont même trouvé que les semicarbazones α, peu sensibles à la lumière, donnent des colorations plus intenses que les modifications γ. Nous avons trouvé que la semicarbazone de l'α-pipéronylidène-méthylisopropylcétone (type I*a*) qui n'est pas phototrope, donne des colorations avec le méthylate, tandis que la semicarbazone de la γ-anisylidène-méthylpropylcétone (type I *b*), qui, exceptionnellement, présente le phénomène de « phototropie inverse », ne donne pas de coloration avec le méthylate de sodium.

(31) Patrick N. Gallagher (*Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 961) a déjà pensé qu'un corps peut, sans changer de formule de structure, exister dans des états de couleur différents. Si une couleur est produite par un arrangement particulier d'électrons dans la molécule, un simple déplacement d'un de ces électrons doit donner un changement de couleur.

(32) W. Kermack et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 433; W. Hückel *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 1931, t. I, p. 329.

G. Dupont (33), dans un article « Sur la covalence », en s'occupant de la double liaison chromophore, conclut que la couleur est liée à la facilité d'ouverture des doubles liaisons (c'est-à-dire le changement de l'état représenté par la formule *a* à la phase active *b*), l'énergie lumineuse absorbée correspondant à l'énergie nécessaire pour l'ouverture et le relâchement de la liaison labile.

D'accord avec ces considérations, on peut supposer que les semicarbazones phototropes à l'état incolore (forme γ) possèdent une structure électronique du type A. Sous l'influence de la lumière, l'arrangement des électrons subit un changement (l'ouverture des doubles liaisons d'après Dupont) en passant à la configuration B :

$$(A)\quad C^6H^5 : \overset{H}{\dot{C}} \,\vdots\, \overset{H}{\ddot{C}} : \overset{R}{\ddot{C}} \,\vdots\, \overset{\cdot H}{\ddot{N}} : \ddot{N} : \overset{O}{C} : \overset{H}{\ddot{N}} : H \quad \underset{\text{cristallisation}}{\overset{\text{lumière}}{\rightleftarrows}}$$

Forme γ incolore

$$(B)\quad C^6H^5 : \overset{H}{\underset{+}{C}} \,\vdots\, \overset{H}{C} \,\vdots\, \overset{R}{C} \,\vdots\, \underset{-}{N} : \overset{H}{\ddot{N}} : \overset{O}{C} : \overset{H}{\ddot{N}} : H$$

forme β jaune.

Inverse par cristallisation c'est la configuration A qui se forme (34).

Partie expérimentale.

I. *Semicarbazone de l'α-ortho-oxybenzylidène-méthyléthylcétone*, type 1*a* :

$C^{12}H^{15}O^2N^3$, soit $HO.C^6H^4.CH{=}CH.C(C^2H^5){=}N.NH.CO.NH^2$

Nous avons obtenu l'α-ortho-oxybenzylidène-méthyléthylcétone en condensant, d'après la méthode indiquée par K. Auwers et H. Voss (35), l'aldéhyde salicylique avec la méthyléthylcétone en présence de soude.

(33) G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. **49**, p. 453–493.

(34) Peut-être que dans les cas d'isomérie des styryl-alcoylcétones, étudiés par Alex. M. Gookin et Heilbron (*J. Chem. Soc.*, 1924, t. **125** p. 2099), Alex. Mc. Gookin et D. J. Sinclair (*J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1170–77), qui se présentent en deux modifications à un même point de fusion, une incolore et l'autre colorée, il s'agit aussi d'une isomérie de cette nature. En effet, dans le cas d'une vraie isomérie *cis-trans*, les deux formes ont des points de fusion différents. Telles sont, par exemple, pour la dibromobenzylidèneacétophénone, la modification jaune p. f. 79-80° (Dufraisse, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1691); la benzylidènedésoxybenzoïne incolore fus. à 101-102°, la modification jaune fus. à 88-89° (Stobbe, Niedenzu, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, t. **34**, p. 3807). Voir aussi les cas cités par W. Dilthey et W. Radmacher, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, t. **58**, p. 361. Le fait que la modification jaune de la 2-hydroxystyrylcétone étudiée par Alex. Mc Gookin et I. Heilbron (*loc. cit.*) par opposition à son isomère incolore, donne tout de suite avec l'acide chlorhydrique la coloration caractéristique du sel de pyrilium, est sans doute due à sa configuration électronique active (*a*).

(35) K. Auwers et H. Voos, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, t. **42**, p. 1423

Cette cétone cristallisée dans l'alcool se présente en cristaux incolores fondant à 118-119°, température indiquée par K. Auwers et H. Voss; mais si on la cristallise dans le benzène, elle se présente en aiguilles faiblement jaunes, de même point de fusion, et qui conservent leur couleur après recristallisation dans l'alcool. Elle montre l'isomérie signalée par Alex. Mc Gookin et Donald James Sinclair (36).

Pour préparer sa semicarbazone, on dissout 1,5 g. de cétone dans 40 cm³ d'alcool et on y ajoute 1 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 1 g. d'acétate de potassium dissous dans 10 cm³ d'eau. La semicarbazone se sépare après 12 heures en aiguilles incolores très fines fondant à 178-179°. Par cristallisation dans l'alcool (la solution est jaune citron) on obtient des aiguilles incolores de même point de fusion.

Après séjour prolongé à la lumière diffuse, cette semicarbazone prend à la surface une nuance faiblement jaune, qui se conserve quand on l'expose à la lumière solaire. Avec le méthylate, coloration jaune intense. Elle représente la forme α, d'après la nomenclature de Heilbron et Wilson (37).

Analyse. — Subst., 0,1129 g.; CO^2, 0,2557 g.; H^2O, 0,0318 g. — Trouvé : C 0/0, 61,74. H 0/0, 6,30. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^2N^3$: C 0/0, 61,80; H 0/0, 6,30.

2. *α-Ortho-méthoxybenzylidèneméthyléthylcétone*.

$C^{12}H^{14}O^2$ soit o.$CH^3O.C^6H^4.CH{=}CH.CO.C^2H^5$

On dissout 10 g. d'aldéhyde *o*-méthoxybenzoïque dans 75 cm³ d'alcool et, à cette solution, on ajoute 10 g. de méthyléthylcétone et 5 cm³ de soude à 10 0/0. Le lendemain, on constate la formation d'un dépôt cristallin. Après essorage et recristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux jaunes fusibles à 178-179°, représentant le dimère de la cétone éthylénique, dont la formation est fréquente quand on travaille en milieu alcoolique. Rendement 4 g.

Analyse. — Subst., 0,1666 g.; CO^2 0,4617 g.; H^2O, 0,1100 g. — Trouvé : C 0/0, 75,57; H 0/0, 7,38. — Calculé pour $(C^{12}H^{14}O^2)^2$: C 0/0, 75,78; H 0/0, 7,36.

Pour obtenir la cétone éthylénique, on ajoute de l'eau au filtrat du dimère, on épuise à l'éther et on distille sous pression réduite. A 177-178° sous 16 mm. passe une petite quantité d'une huile jaune très fluide qui, par refroidissement, à 0° cristallise en cristaux aciculaires fusibles à 30-32°. Rendement 2 g.

Analyse. — Subst., 0,1742 g.; CO^2, 0,4831 g.; H^2O, 0,1139 g. — Trouvé : C 0/0, 75,35; H 0/0, 7,31. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^2$: C 0/0, 75,78; H 0/0, 7,36.

Cette cétone a été également obtenue par méthylation de l'α-

(36) Alex. Me Gookin et Donald James Sinclair, *J. Chem. Soc.*, 1925 t. **127**, p. 2539.

(37) I. Heilbron et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1482.

ortho-oxybenzylidèneméthyléthylcétone par K. Auwers et H. Voss (38), à l'état d'une huile jaune (sans indication de point d'ébullition).

Pour éviter la formation du dimère, nous avons opéré en milieu aqueux : 6-8 g. d'aldéhyde (1/20 g. mol.), 14 g. de cétone (4/20 mol.), 200 cm^3 d'eau et 400 cm^3 de soude à 10 0/0, mais le rendement en cétone éthylénique à P. Eb. 177-178° et P. F. 32° n'est pas meilleur que dans le cas précédent, quoique la durée de la réaction ait été prolongée plusieurs jours.

3. *Semicarbazone de l'α-ortho-méthoxybenzylidène-méthyléthylcétone* (forme γ).

$C^{13}H^{17}O^2N^3$, soit $CH^3O.C^6H^4CH{=}CH.C(C^2H^5){=}N.NHCO.NH^2$

En mélangeant une solution alcoolique de cétone (0,9) avec une solution aqueuse de semicarbazide, il se sépare après une heure des cristaux incolores. Le lendemain on essore les cristaux colorés légèrement en jaune et on les recristallise dans l'alcool. On obtient de petites aiguilles incolores qui deviennent aussitôt jaune citron, quoique la solution reste toujours incolore. Point de fusion 167-168°.

Analyse. — Subst., 0,1472 g.; CO^2, 0,8400 g.; H^2O, 0,0905 g. — Trouvé : C 0/0, 62,99; H 0/0, 6,87. — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^3$: C 0/0, 63,14; H 0/0, 6,87.

4. *γ-Ortho-méthoxybenzylidène-méthyléthylcétone* $C^{12}H^{14}O^2$ *et sa semicarbazone.*

$C^{13}H^{17}O^2N^3$, soit $CH^3O.C^6H^4.CH{=}C(CH^3).C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$

La γ-orthométhoxybenzylidène-méthyléthylcétone Ib. Ar = o$CH^3O.C^6H^4$-; R=CH^3) fut préparée par condensation acide (ClH gazeux) de l'aldéhyde ortho méthoxybenzoïque avec la méthyléthylcétone.

C'est une huile faiblement colorée en jaune bouillant à 168-170° sous 20 mm.

Analyse. — Subst., 0,2090 g.; CO^2, 0,5775 g.; H^2O, 0,1378 g. — Trouvé : C 0/0, 75,36; H 0/0, 7,38. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^2$: C 0/0, 75,78; H 0/0, 7,36.

La semicarbazone préparée comme dans les cas précédents se présente en aiguilles blanches fusibles à 177-178°. Elle n'est pas phototrope.

Analyse. — Subst., 0,2024 g.; CO^2, 0,4678 g.; H^2O, 0,1294 g. — Trouvé : C 0/0, 63,03; H 0/0, 7,15. — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^3$: C 0/0, 63,15; H 0/0, 6,88.

5. *Semicarbazone de la γ-para oxybenzylidène-méthyléthylcétone* :

$C^{12}H^{15}O^2N^3$, soit $HO.C^6H^4CH{=}C(CH^3).C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$

La γ-p-oxybenzylidène-méthyléthylcétone(Ib, Ar=p$HO.C^6H^4$-; R=CH^3) fut préparée d'après les indications de Kenji Iwamoto (39) par con-

(38) K. V. Auwers et H. Voss, *Ber. dtsch chem. Ges.*, 1909, t. 42, p. 4425.
(39) Kenji Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1927, t. 2, p. 51 ; *Chem. Zentral.*, 1927, t. 1, p. 2730.

densation de l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque avec la méthyléthylcétone en présence de l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$). Poudre légèrement colorée en gris, fusible à 108-109°.

La semicarbazone, préparée comme d'habitude, se présente en cristaux incolores, non phototropes, fusibles à 208°.

Analyse. — Subst., 0,1366 g.; CO^2, 0,2872 g.; H^2O, 0,0827 g. — Trouvé : C 0/0, 61,42; H 0/0, 6.77. — Calculé pour $C^{12}H^{15}O^2N^3$: C 0/0, 61,80; H 0/0 6,43.

6. *α-p-Isopropylbenzylidène-méthyléthylcétone* :

p. $(CH^3)^2CH.C^6H^4.CH{=}CH.CO.C^2H^5$

Cette cétone fut préparée pour la première fois par C. Harries et Th. S. Warunis (40) en agitant l'aldéhyde cuminiqne avec la méthyléthylcétone en solution alcaline très diluée pendant 10 jours. Pour diminuer la durée de la réaction et pour améliorer le rendement (les auteurs cités ont obtenu 30 g. de cétone éthylénique en partant de 90 g. d'aldéhyde), nous avons opéré en milieu alcoolique.

On dissout 14,8 (1 mol.) d'aldéhyde cuminique et 14,8 g. (2 mol.) de méthyléthylcétone dans 65 cm³ d'alcool à 96 0/0, puis on y ajoute 6 cm³ à 10 0/0 et 35 cm³ d'eau.

On abandonne le mélange réagissant à la temp. ordinaire, en agitant de temps à autre.

Après deux jours on ajoute de l'eau, on épuise à l'éther et on fractionne dans le vide. On obtient 14 g. (68 0/0 de la théorie par rapport à l'aldéhyde mis en œuvre) d'une huile faiblement jaune avec le même point d'ébullition (170° à 17 mm.) que celui indiqué par Harries et Warunis.

7. *Semicarbazone de l'α-p-isopropylbenzylidène-méthyléthylcétone* (forme α).

Cette semicarbazone a été obtenue pour la première fois par Harries et Warunis (*loc. cit.*) et nous l'avons préparée pour voir si elle est phototrope. Elle se présente en poudre cristalline fondant à 191-192° (celui indiqué par les auteurs cités). Après séjour prolongé (plusieurs jours) sur plaque poreuse sous l'action de la lumière, elle prend une nuance légèrement jaune pâle ; en flacon de verre, même après trois mois, elle ne subit aucun changement visible. Elle se colore en jaune avec le méthylate de sodium.

8. *La semicarbazone de l'α-benzylidène-méthylpropylcétone* :

$C^6H^5CH{=}CH.C(C^3H^7){=}N.NHCONH^2$

préparée d'après C. Harries et P. Bromberger (41), se présente en aiguilles blanches, qui deviennent après séjour à la lumière, jaunes. Point de fusion : 150°, identique à celui indiqué par ces auteurs.

(40) Harries et Warunis, *Liebigs Ann. Chem.*, 1903, t. 330, p. 257.
(41) C. Harries et P. Bromberger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 3088.

9. *La semicarbazone de la γ-benzylidène-méthylpropylcétone :*

$C^6H^5CH{=}C(C^2H^5).C(CH^3){=}N.NHCONH^2$

préparée d'après C. Harries et P. Bromberger (*loc. cit.*) avec même point de fusion (207°), n'est pas phototrope.

10. *α-Anisylidène-méthylpropylcétone* $C^{13}H^{16}O^2$,

soit $CH^3O.C^6H^4.CH{=}CHCOC^3H^7$

On dissout 10 g. de méthylpropylcétone et 15 g. d'aldéhyde anisique dans 50 cm³ d'alcool (96 0/0) et on y ajoute 4 cm³ de soude à 10 0/0. Le mélange réagissant abandonné à la temp. ordinaire commence immédiatement à se colorer en jaune vert.

Après quelques heures, on verse le produit de la réaction dans l'eau et on l'épuise à l'éther.

Après séchage sur chlorure de calcium, l'extrait éthéré est distillé dans le vide.

Entre 187-192° sous 16 mm., il passe une huile qui cristallise en masse.

Par recristallisation dans l'alcool, on obtient des fines aiguilles faiblement jaunes, fondant à 42°.

Rendement 10 g.

Analyse. — I. Subst., 0,1760 g.; CO^2, 0,4925 g.; H^2O, 0,1243 g. — II. Subst., 0,1345 g.; CO^2, 0,3754 g.; H^2O, 0,0939 g. — Trouvé : C 0/0, 76,31, 76,12; H 0/0, 7,90; 7,76. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$: C 0/0, 76,47; H 0/0, 7,84.

11. *Semicarbazone de l'α-anisylidène-méthylpropylcétone :*

$C^{14}H^{19}O^2N^3$, soit $CH^3O.C^6H^4.CH{=}CH.C(C^3H^7){=}N.NH.CO.NH^2$

On dissout 1,5 g. de cétone dans 35 cm³ d'alcool et on ajoute 0,9 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 0,7 g. d'acétate de potassium dissous dans 10 cm³ d'eau. Après 24 heures, on sépare la semicarbazone en cristaux fins incolores fusibles à 173-174°, qui, après séjour prolongé à la lumière diffuse, prennent une nuance faiblement jaune.

Elle se décolore sous l'action de la lumière solaire ; à l'obscurité, ou à la lumière diffuse, elle prend sa nuance faiblement jaune (phototropie inverse).

Analyse. — Subst., 0,1612 g.; CO^2, 0,3837 g.; H^2O, 0,1064 g. — Trouvé : C 0/0, 64,34; H 0/0, 7,38. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N^3$: C 0/0, 64,36; H 0/0, 7,28.

12. *La γ-anisylidène-méthylpropylcétone ([α-éthyl-p-méthoxystyryl]-méthylcétone).*

$C^{13}H^{16}O^2$ soit *p.* $CH^3O.C^6H^4.CH{=}C(C^2H^5).CO.CH^3$

Cette cétone a été déjà préparée par Kenji Iwamoto et Taro Kato (42) par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'anisaldéhyde

(42) Kenji Iwamoto et Taro Kato, *Chem. Zentralbl.*, 1931, t. 1, p. 247.

et de méthylpropylcétone. Nous l'avons également obtenue par la condensation de la méthylpropylcétone (10 g.) avec l'aldéhyde anisique (14 g.) en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

Le produit de la réaction, après le traitement habituel (lavage à la soude, à la potasse alcoolique et à l'eau, séchage sur chlorure de calcium), est distillé sous pression réduite.

On obtient 9 g. de cétone, liquide faiblement jaune, distillant à 173-174° sous 16 mm. (Kenji Iwamoto et Taro Kato donnent Eb_{12} : 171-172°).

Analyse. — Subst., 0,1998 g.; CO^2, 0,5606 g.; H^2O, 0,1432 g. — Trouvé : C 0/0, 76,56; H 0/0, 8,02. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$: C 0/0, 76,47 ; H 0/0, 7,84.

13. *Semicarbazone de la γ-paraanisylidène-méthylpropylcétone* :

$C^{14}H^{19}O^2N^3$, soit $CH^3O.C^6H^4CH{=}C(C^2H^5)C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$

On dissout 1,5 g. de cétone dans 50 cm³ d'alcool et on y ajoute une solution aqueuse de semicarbazide (0,9 g. chlorhydrate de semicarbazide et 0,8 d'acétate de potassium). Au bout de quelques heures, il y a séparation de cristaux incolores fusibles à 214-215°.

Après recristallisation dans l'alcool (difficilement soluble), la semicarbazone se présente en feuillets minces incolores, qui, après séjour prolongé (4-5 jours) à la lumière diffuse, prend une nuance légèrement jaune. Exposée à la lumière solaire, elle devient incolore; à l'obscurité, après 12 heures, elle prend une nuance faiblement jaune, mais plus accentuée que celle de son isomère obtenu avec la cétone α. (Phototropie inverse).

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elle ne perd pas ses propriétés phototropiques.

Analyse. — Subst., 0,1882 g.; CO^2, 0,4373 g.; H^2O, 0,1220g. — Trouvé : C 0/0, 64,72; H 0/0, 7,25. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N^3$: C 0/0, 64,36; H 0/0, 7,24.

14. *Semicarbazone de l'α-p-isopropylbenzylidène-méthylpropylcétone* :

$(CH^3)^2CH.C^6H^4.CH{=}CH.C(C^3H^7){=}N.NHCONH^2$

L'α-*p*-isopropylbenzylidène-méthylpropylcétone a été préparée par condensation alcaline en milieu alcoolique de l'aldéhyde cuminique avec la méthylpropylcétone.

C'est une huile jaune bouillant à 187-191° sous 20 mm.

Elle a été également obtenue par Th. Warunis et P. Lekos (43) qui donnent le point d'ébullition 176-180° sous 14 mm.

La semicarbazone a le même point de fusion (163°) que celui indiqué par Th. Warunis et P. Lekos (*loc. cit.*); elle n'est pas phototrope.

(43) Th. Warunis et P. Lekos, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 652

15. *α-Pipéronylidène-méthyléthylcétone (3.4-méthylènedioxy-styryl-éthylcétone)* :

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH{=}CH.CO.C^2H^5$$

Cette cétone a déjà été préparée par Kenji Iwamoto (44) par la condensation de la méthyléthylcétone avec le pipéronal. Nous l'avons également obtenue par condensation alcaline.

Dans une solution de 10 g. de pipéroual, dans 20 g. de méthyléthylcétone, on ajoute 30 cm^3 d'eau et 1 cm^3 de soude à 10 0/0 et on abandonne le mélange réagissant en agitant de temps à autre. Après 4 jours le produit de la réaction, une huile jaune, se prend en masse.

Après filtration et recristallisation dans l'alcool, la cétone éthylénique fond à 101-102°, comme l'indique K. Iwamoto.

16. *Semicarbazones α et γ de l'α-pipéronylidène-méthyléthylcétone.*

$C^{13}H^{15}O^3N^3$, soit $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH{=}CH.C(C^2H^5){=}N.NH.CO.NH^2$

On dissout 1,5 g. de cétone éthylénique dans 50 cm^3 d'alcool et on y ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide (0,9 g.) et d'acétate de potassium (0,8 g.).

Après quelques heures, il y a séparation d'une poudre cristalline légèrement colorée en jaune, qui est essorée 24 heures plus tard. Le produit se colore sur filtre en jaune intense.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient une petite quantité d'un produit presque incolore, qui, après deux recristallisations dans le chloroforme, se présente en aiguilles incolores à point fusion 198°. Ce produit, qui, après séjour prolongé, prend une nuance faiblement jaune, représente la semicarbazone α.

Le produit jaune citron presque insoluble dans l'alcool, qui reste sur le filtre lors de la cristallisation de la modification α, fond à 198-200° et représente l'isomère γ.

Le mélange de la semicarbazone incolore (α) et de celle jaune (γ) fond à 187-188°.

Les deux isomères (α et γ) donnent avec le méthylate de sodium une coloration jaune intense.

Analyse. — Semicarbazone α : Subst., 0,1236 g.; CO^2, 0,2722 g.; H^2O, 0,0624 g. — Trouvé : C 0/0, 60,06; H 0/0, 5,74. — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 59,77; H 0/0, 5,74.

Analyse. — Semicarbazone γ : Subst., 0,1854 g.; CO^2, 0,4078 g.; H^2O, 0,09389 g. — Trouvé : C 0/0, 59,90, H 0/0, 5,66. — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 59,77 ; H 0/0, 5,74.

(44) Kenji Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, t. 2, p. 51-57; *Chem Zentralbl.*, 1927, t. 1, p. 2730.

17. *γ-Pipéronylidène-méthyléthylcétone* :

$C^{12}H^{12}O^3$, soit $CH^2<^O_O>C^6H^3.CH{=}C(CH^3).CO.CH^3$

On dissout 15 g. de pipéronal dans 15 g. de métbyléthylcétone et, dans cette solution refroidie à — 3°, on introduit un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à refus. La solution devient violette, puis bleue et, au bout de quelques minutes, tout se prend en masse cristalline compacte.

On la lave à la potasse alcoolique et on la cristallise dans le benzène.

On obtient des cristaux aciculaires très colorés en vert et qui donnent encore la réaction de l'acide chlorhydrique (coloration de la perle à l'oxyde de cuivre).

Pour éloigner les traces d'acide chlorhydrique, on chauffe les cristaux avec un peu de diméthylanlline (45). Il se sépare immédiatement, même sur le col du ballon, des cristaux presque incolores. On essore et on lave les cristaux avec de l'eau, pour enlever le chlorhydrate de diméthylaniline, et, après séchage, on les lave à la ligroïne pour enlever les traces de la diméthylaniline.

Par cristallisation dans le benzène, on obtient des aiguilles fines, jaune pâle, fondant à 135-136°, qui, après quelque temps deviennent vert pâle, en conservant le même point de fusion.

On trouve ici la même isomérisation que celle signalée par Alex. Mc Gookin et I. Heilbron (46) pour les autres styrylalcoylcétones. Ainsi, par exemple, la 2-oxy-4-méthoxystyryléthylcétone (47) se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 123°, qui immédiatement deviennent vertes.

Analyses. — 1. Subst., 0,1548 g.; CO^2, 0,4007 ; H^2O, 0,0872 g. — II. Subst., 0,1682 g; CO^2, 0,4201 g. ; H^2O, 0,0901 g. — Trouvé : C 0/0, 70,59 ; 70,20; H 0/0, 6,19; 6,17. — Calculé pour $C^{12}H^{12}O^3$: C 0/0, 70,58 ; H 0/0, 5,88.

18. *Semicarbazone de la γ-pipéronylidène-méthyléthylcétone* :

$C^{13}H^{15}O^3N^3$, soit $CH^2<^O_O>C^6H^3.CH{=}C(CH^3).C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$

préparée comme dans les cas précédents, se présente en cristaux blancs très difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 216-218° (déc.). Elle n'est pas phototrope et ne donne pas de coloration avec le méthylate de sodium.

Analyse. — Subst., 0,1587 ; CO^2, 0,3477 g. ; H^2O, 0,0850 g. — Trouvé : C 0/0, 59,63 ; H 0/0, 6.20. — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^3N^3$: C 0/0, 59,77; H 0/0, 5,74.

(45) K. Auwers (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1012, t. 45, p. 2776), pour enlever les traces d'acide chlorhydrique, a employé souvent la diéthylaniline.

(46) Alex. Mc Gookin et Isidor Heilbron, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2099.

(47) Alex. Mc Gookin et D. J. Sinclair, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1170-1177.

19. *α-Pipéronylidène-méthyl-(n)-propylcétone* :

$C^{13}H^{14}O^3$, soit $CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3.CH{=}CH.CO.C^3H^7$

14 g. de pipéronal et 10 g. de méthyl-(*n*)-propyicétone sont dissous dans 50 cm^3 d'alcool (96 0/0) et à cette solution on ajoute 3 cm^3 de soude à 10 0/0. Le mélange réagissant est abandonné à la température ordinaire. Au bout de 4 heures, on constate la formation d'un dépôt cristallin, qui, par agitation, augmente. On essore et on obtient 7,6 g de cétones en aiguilles microscopiques presque incolores fondant à 63°, qui ne changent pas après recristallisation dans l'alcool.

Dans le filtrat, an bout de quelque temps, il se produit un nouveau dépôt de petits cristaux, qui sont séparés à leur tour.

Au dernier filtrat, en ajoutant de l'eau, il y a séparation d'un produit cristallin imbibé d'une huile (probablement mélange de la nouvelle cétone avec le pipéronal). Par cristallisation de ce produit dans l'alcool, on obtient la même cétone (F. 63°).

Rendement 10 g. (81 0/0 de la théorie par rapport à la méthylpropylcétone mise en œuvre).

Analyse. — Subst., 0,2020 g. ; CO^2, 0,5285 g.; H^2O, 0,1201 g. — Trouvé : C 0/0, 71,36; H 0/0, 6,65. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^3$: C 0/0, 71,56; H 0/0, 6,33.

20. *Semicarbazones* α et γ de *l'α-pipéronylidène-méthylpropylcétone* :

$C^{14}H^{17}O^3N^3$, soit $CH^2<^{O}_{O}>C^6.H^3.CH{=}CH.C(C^3H^7){=}N.NH.CO.NH^2$

On dissout 1,5 g. de cétone éthylénique dans 45 cm^3 d'alcool et, à cette solution, on ajoute la dissolution de la semicarbazide (1 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 1 g. d'acétate de potassium).

Au bout de quelques heures, il y a séparation de cristaux incolores, qui en partie même en suspension dans la solution, prennent une nuance jaune. Le produit cristallin, essoré après 24 heures, devient tout de suite jaune citron. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient un mélange de cristaux incolores (forme α) et jaunes (forme γ) à point de fusion constant 177°.

De même que dans le cas des phénylsemicarbazones de la phénylstyrylcétone étudiées par Heilbron et Wilson (48) il est impossible d'isoler les deux isomères qui forment des mélanges variés à point de fusion constant.

Mais, si on répète les cristallisations dans l'alcool (toluène ou benzène), puis dans le chloroforme, la quantité de la modification jaune diminue et finalement on obtient la modification α à point de fusion 175°, en cristaux incolores, insensibles à la lumière et aux rayons ultra-violets (exposition 15 minutes).

Au commencement, prédomine la forme jaune γ ; très probablement par exposition à la lumière, la forme incolore α se transforme

(48) Heilbron et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 1504.

en forme γ. Par cristallisations répétées, au contraire la forme γ s'isomérise en modification α.

La modification α après séjour prolongé (plus d'un mois) à la lumière, prend une nuance légèrement jaune pâle (la forme δ de Heilbron et Wilson, *loc. cit.*).

Analyse de la semicarbazone α. — Subst., 0,1579 g.; CO^2, 0,3523 g. ; H^2O, 0,0852 g. — Trouvé : C 0/0, 60,84 ; H 0/0, 6,04. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^3N^3$: C 0/0, 61,09 ; H 0/0, 6,18.

Analyse de la semicarbazone jaune (en mélange avec un peu d'α). — Subst., 0,1776 g.; CO^2, 0,3963 g.; H^2O, 0,0971 g. — Trouvé : C 0/0, 60,85 ; H 0/0, 6,11. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^3N^3$: C 0/0, 61,09 ; H 0/0, 6,18.

21. *Semicarbazone de l'α-benzylidène-méthylisopropylcétone* :

$$C^6H^5CH{=}CH.C(CH.(CH^3)^2){=}N.NHCONH^2$$

Préparée d'après Lapworth et Hann (49) (F. 166-177°), elle n'est pas phototrope.

22. *α-Pipéronylidèneméthylisopropylcétone* :

$$C^{13}H^{14}O^3\text{, soit } CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH{=}CH.CO.CH(CH^3)^2$$

On dissout 7 g. de pipéronal et 5 g. de méthylisopropylcétone dans 30 cm^3 d'alcool et on y ajoute 3 cm^3 de soude à 10 0/0. Le mélange réagissant est abandonné à la temp. ordinaire ; le lendemain, on le verse dans l'eau où il y a séparation d'une huile jaune qui se prend en masse au bout de quelques heures de repos. En dissolvant cette masse dans l'alcool, il y a toujours séparation des cristaux imbibés de traces d'huile à point de fusion 38-47°. Mais, si l'on ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique chaude jusqu'à faible opalescence, on obtient des cristaux presque incolores.

Après séchage sur plaque poreuse et recristallisation dans un mélange d'alcool-eau, ils fondent à 56°.

Analyse. — Subst., 0,1515 g.; CO^2, 0,3964 g.; H^2O, 0,0901 g. — Trouvé : C 0/0, 71,35 ; H 0/0, 6,65. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^3$: C 0/0, 71,56 ; H 0/0, 6,33.

23. *Semicarbazone de l'α-pipéronylidène-méthylisopropylcétone* :

$$C^{14}H^{17}O^3N^3\text{, soit } CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CH{=}CH.C[CH(CH^3)^2]{=}N.NH.CO.NH^2$$

En opérant comme dans les cas précédents, nous avons obtenu cette semicarbazone en aiguilles incolores fusibles à 188°, en donnant un liquide jaune orangé. Elle n'est pas phototrope et sous l'action des rayons ultra-violets, elle présente seulement une fluorescence bleuâtre. Le méthylate de sodium donne avec cette semi-

(49) Lapworth et Hann, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 1889.

carbazoue la coloration jaune caractéristique des semicarbazones des cétones éthyléniques non-substituées eu α.

Analyse. — Subst., 0,1534 g.; CO^2, 0,3414 g.; H^2O, 0,0882. — Trouvé : C 0/0, 60,75; H 0/0, 6,43. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^2N^3$: C 0/0, 61,09; H 0/0, 6,13.

24. *o-Méthoxybenzylidène-méthylisopropylcétone* :

$C^{13}H^{16}O^2$, soit $o.CH^3O.C^6H^4CH{=}CH.COCH(CH^3)^2$

On dissout 4,7 g. d'aldéhyde α-méthoxybenzolque et 2,5 g. de méthylisopropylcétone dans 25 cm³ d'alcool et on y ajoute 1,5 cm³ de soude à 10 0/0. Le mélange réagissant est abandonné à la température ordinaire; le lendemain on le verse dans l'eau, on l'épuise à l'éther, on le fractionne sous pression réduite. C'est une huile faiblement jaune : Eb_{20} : 186-187°, $d_4^{14} = 1,010$.

Rendement 4 g. (65 0/0 de la théorie par rapport à l'aldéhyde mis en réaction).

Analyse. — Subst., 0,1599 g.; CO^2, 0,4475 g.; H^2O, 0,1146 g. — Trouvé : C 0/0, 76,32; H 0/0, 8,02. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$: C 0/0, 76,47 ; H 0/0, 7,84.

25. *Semicarbazone de l'o-méthoxybenzylidène-méthylisopropylcétone :*

$C^{14}H^{19}O^2N^3$, soit $CH^3O.C^6H^4.CH{=}CH.C[CH(CH^3)^2]{=}N.NH.CO.NH^2$

Préparée comme dans le cas précédent, se présente en cristaux fins blancs, formant une masse à aspect feutré, fusible à 179-181°.

Par exposition à la lumière solaire, elle ne subit aucun changement, mais portée après à l'obscurité, elle prend une nuance faiblement jaune (phototropie inverse).

Analyse. — Subst., 0,1368 g.; CO^2, 0,3238 g.; H^2O, 0,0882 g. — Trouvé : C 0/0, 64,55 ; H 0/0, 67,62. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N^3$: C 0/0, 64,36; H 0/0, 7,28.

26. *α-p-Isopropylbenzylidène-méthylisobutylcétone* :

$C^{16}H^{22}O$, soit $p.(CH^3)^2CH.C^6H^4.CH{=}CH.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$

On dissout 14,8 g. d'aldéhyde cuminique et 9,8 g. de méthylisobutylcétone dans 70 cm³ d'alcool et on y ajoute 6 cm³ de soude à 10 0/0 et 25 cm³ d'eau.

Le mélange réagissant est abandonné à la température ordinaire et après 24 heures on le verse dans l'eau; on l'épuise à l'éther et après séchage sur chlorure de calcium, on le fractionne dans le vide. On recueille 12 g. d'une huile jaune citron. Eb_{14} : 184°, $d_4^{22} = 0,9388$.

Analyse. — Subst., 0,2320 g.; CO^2, 0,7113 g.; H^2O, 0,1934 g. — Trouvé : C 0/0, 83,62 ; H 0/0, 9,30. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O$: C 0/0, 83,75; H 0/0, 9,40.

27. *Semicarbazone de l'α-p-isopropyl-benzylidène-méthylisobutylcétone* (forme α):
$C^{17}H^{25}ON^3$,
soit $(CH^3)^2CH.C^6H^4.CH{=}CH.C(CH^2.CH(CH^3)^2){=}N.NH.CO.NH^2$

Aiguilles fines blanches, formant une masse à aspect feutré, fusible à 161°.

A la lumière diffuse elle prend une nuance faiblement jaune, qui ne change pas quand on l'expose à la lumière solaire ou à l'obscurité.

Analyse. — Subst., 0,1298 g.; CO^2, 0,3380 g.; H^2O, 0,1045 g. — Trouvé : C 0/0, 71,01; H 0/0, 9,02. — Calculé pour $C^{17}H^{25}ON^3$: C 0/0, 71,08 ; H 0/0, 8,71.

28. *Semicarbazone de l'α-furfurylidène-méthyléthylcétone* :
$(C^4H^3O)CH{=}CH.C(C^2H^5){=}N.NH.CO.NH^2$

Cette semicarbazone a été préparée par Itizo Kasiwagi (50) et décrite comme formant des aiguilles jaunes fusibles à 201-202°,5. Afin de voir si elle est phototrope, vue la couleur indiquée par cet auteur, nous l'avons préparée de nouveau et nous l'avons obtenue en cristaux incolores, de même point de fusion.

Elle ne subit aucun changement sous l'action de la lumière, même après plusieurs mois.

29. *Semicarbazone de la furfurylidène-acétophénone* :
$C^{14}H^{13}O^2N^3$ soit $(C^4H^3O)CH{=}CH.C(C^6H^5){=}N.NHCONH^2$

On dissout dans 50 cm³ d'alcool 3 g. de cétone (Eb_{16} : 185-186°), préparée d'après les indications de Semler et E. Ascher (51) et on y ajoute 2,5 g. de chlorhydrate de semicarbazide et la même quantité d'acétate de potassium dissous dans 10 cm³ d'eau. Après 7 jours la solution commence à séparer des cristaux incolores groupés en rosette. Après filtration et cristallisation dans le chloroforme, on obtient des cristaux incolores non phototropes, fusibles à 175-179° (liquide rouge brun).

Analyse. — Subst., 0,2825 g.; CO^2, 0,5987 g ; H^2O, 0,1083 g. — Trouvé : C 0/0, 65,53; H 0/0, 5,18. — Calculé pour $C^{14}H^{13}O^2N^3$: C 0/0, 65,88; H 0/0, 5,09.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères à M. le Professeur M. Delépine, Membre de l'Institut, pour l'accueil que nous avons trouvé au laboratoire qu'il dirige, et pour les facilités qu'il a bien voulu nous accorder au cours de ce travail.

Nous tenons également à remercier M. le Professeur Dufraisse pour l'intérêt qu'il nous a toujours montré.

(Laboratoire de recherches de Chimie organique du Collège de France, Paris.)

(50) Itizo Kasiwagi, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1926, t. 1, p. 90-95; *Chem. Zentrat.*, 1926, t. 2, p. 892.
(51) Semler et E. Ascher, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, t. 42, p. 2352.

N° 149. — Sur les réactions de coloration fournies par le métadinitrobenzène en milieu alcalin. Application au dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère; par MM. M. PÉRONNET et R. TRUHAUT.

(28.7.1933.)

Après avoir généralisé la réaction de Bela von Bitto, au métadinitrobenzène en milieu alcalin, les auteurs rappellent brièvement les différentes méthodes connues de dosage des vapeurs de benzène dans l'atmosphère, et exposent une méthode colorimétrique basée, d'une part sur la transformation du carbure en dérivé métadinitré, et d'autre part sur la réaction de coloration fournie par le métadinitrobenzène, en milieu alcoolique et alcalin, avec le lévulose.

ETUDE DES RÉACTIONS DE COLORATION FOURNIES PAR LE MÉTADINITROBENZÈNE EN MILIEU ALCALIN.

Janovsky (1) a montré le premier, en 1891, que certains composés dinitrés en méta, donnent avec l'acétone en milieu alcalin des colorations caractéristiques. En 1892, Bela von Bitto (2) a étudié systématiquement cette réaction des dérivés *métadinitrés* et en particulier du métadinitrobenzène avec une série d'aldéhydes et de cétones. Il a montré que certains aldéhydes comme l'aldéhyde formique, le chloral, l'aldéhyde benzoïque et la vanilline, et certaines cétones, comme la benzophénone, ne donnaient pas de coloration avec ce réactif. En 1906, Morel et Chavassieu (3) ont appliqué la réaction à divers oses qui donnent une coloration violette plus ou moins rapidement. L'acide urique donne, dans les mêmes conditions, une coloration identique. Nous avons été conduits à préciser ces réactions.

I. *Aldéhydes et cétones.* — D'après le travail de Bela von Bitto, certains aldéhydes et cétones ne donneraient pas la réaction. Le fait peut paraître surprenant. L'auteur opérait à froid, sans doute à cause de la coloration brun rouge que donne, à chaud, la soude avec la solution alcoolique de métadinitrobenzène. Nous avons utilisé une solution plus diluée du dérivé nitré de façon à diminuer l'intensité de cette coloration parasite : 5 cm^3 d'une solution de métadinitrobenzène à 1 0/00 dans l'alcool à 95° ont été additionnés de 1 cm^3 de soude à 10 0/0. Un tel réactif ne donne, à chaud, qu'une faible coloration rose. C'est après ce chauffage préliminaire, servant en quelque sorte de témoin, que nous ajoutons deux ou trois gouttes ou quelques centigrammes du corps à étudier. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

(1) JANOVSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1891, 24e année, p. 971.
(2) BELA VON BITTO, *Lieb. Ann. Chem.*, 1892, t. 269, p. 377.
(3) MOREL et CHAVASSIEU, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 966.

	A froid	A chaud
Formol	rien	coloration violette
Chloral	rien	— —
Aldéhyde benzoïque	coloration jaune légère	— — foncée
Vanilline	— — safran	coloration brun rouge

Nous avons examiné, en outre, quelques aldéhydes et une cétone non étudiés jusqu'ici à ce point de vue. Toutes ont donné une coloration, en employant une goutte de produit pour un mélange de 1 cm³ de solution alcoolique de métadinitrobenzène à 1 0/0 et de 1 cm³ de soude à 10 0/0 :

Aldéhyde isobutylique	à froid, coloration rouge cerise.
— heptylique	à froid, coloration lilas, fonçant peu à peu.
— œnanthylique	à froid, coloration lilas après quelques secondes et fonçant peu à peu.
— phénylacétique	à froid, coloration rouge foncée instantanée, virant ensuite au rouge noirâtre.
— phénylpropylique	à froid, coloration rouge cerise apparaissant après quelques secondes.
Furfurol ou aldéhyde pyromucique	à froid, rien. à chaud, coloration violette.
Méthyléthylcétone	A froid, coloration violet rouge.

Le camphre, malgré sa fonction cétonique, n'a pas donné de coloration ni à froid, ni à chaud.

Ayant examiné un composé donnant à l'hydrolyse alcaline un corps à fonction aldéhydique : l'allantoïne (diuréide glyoxylique), nous avons observé, à chaud, une belle coloration violette. Il y a, ici, hydrolyse du composé primitif par la soude avec production d'acide glyoxylique qui est la cause de la coloration. Cette coloration disparaît du reste après quelques minutes pour réapparaître par un nouveau chauffage.

L'urotropine, dans les mêmes conditions, nous a donné à chaud une coloration violette très légère.

II. *Molécules à radicaux carbonyles.* — Nous avons poursuivi nos recherches par l'étude de quelques corps renfermant dans leur molécule un ou plusieurs groupements CO. Les doses de réactif et d'alcali employées ont été les mêmes que ci-dessus ; après chauffage nous ajoutions 10 centigrammes du corps étudié. L'urée, le véronal, l'antipyrine et le pyramidon ne nous ont pas fourni de coloration sensible.

Nous avons ensuite examiné divers corps de la série purique : la xanthine, la guanine, la caféine et la théobromine. A cet effet, nous avons ajouté 10 centigrammes de chacune de ces substances à 2 cm³ de soude à 10 0/0. La xanthine s'est dissoute en prenant une coloration jaune; la guanine, la caféine, la théobromine sans coloration ; après addition de 1 cm³ de solution alcoolique de métadinitrobenzène à 1 0/0 il ne se produit aucune modification avec la xanthine, la caféine et la théobromine ; avec la guanine la liqueur brunit très légèrement. Au contraire, dans les mêmes conditions, l'acide urique donne une coloration violette très stable. La réaction peut s'appliquer à la diagnose de l'acide urique et de ses sels : il suffit de placer, sur un verre de montre, une petite quantité d'acide urique et quelques centigrammes de dérivé dinitré, puis d'ajouter 1 cm³ d'une solution alcoolique de soude à 10 0/0 pour constater l'apparition d'une très belle coloration violette.

III. *Amino-acides.* — D'après Bela von Bitto, la réaction est négative pour la créatinine. Or en dissolvant 10 centigrammes de cette substance dans 5 cm³ de solution alcoolique à 1 0/00 de métadinitrobenzène additionnés de 1 cm³ de soude à 10 0/0, nous avons vu se développer, à froid, une coloration rose violacée, puis rouge, virant après cinq minutes à une nuance rouille. Dans les mêmes conditions, la créatine ne donne aucune coloration. Ces résultats nous ont conduits à examiner les divers acides aminés. La plupart d'entre eux : l'alanine, la sérine, la valine, la leucine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, l'arginine, la proline, l'histidine, la phényl-α-alanine ne donnent aucune coloration sensible. Par contre, en déposant, *sans mélanger*, 2 cm³ d'une solution alcoolique de métadinitrobenzène à 1 0/0 à la surface d'une solution de 10 centigrammes d'acide aminé dans 2 cm³ de soude à 10 0/0, nous avons obtenu par agitation très légère, on anneau violet net avec le glycocolle, la lysine et la β-alanine. L'agitation de la liqueur donne finalement une teinte rose d'ailleurs très fugace. Cette réaction est particulièrement nette avec le glycocolle; elle est rendue plus vive encore si l'on dissout 10 centigrammes de glycocolle dans 2 cm³ de la solution alcoolique de métadinitrobensène à 1 0/0 et ajoute une ou deux pastilles de soude : au contact de ces dernières apparaissent des stries violettes. Le témoin, sans glycocolle, donne une coloration jaunâtre légère ne pouvant être confondue avec celle obtenue en présence de glycocolle. Nous avons pensé que la réaction s'effectuant en milieu alcoolique et alcalin était peut-être due à la formation de dicétoplpérazine. De fait, la 2.5-dicétopipérazine, dans les mêmes conditions, mais à des doses beaucoup moindres, donne un anneau violet très net. D'autre part 1 centigramme de cette substance dissous dans 5 cm³ de solution alcoolique à 1 0/00 de métadinitrobensène, additionnés de 1 cm³ de soude à 10 0/0 donne, à chaud, une coloration rouge violet virant au rouge pelure d'oignon.

Le tryptophane donne avec le métadinitrobenzène en milieu alcalin une coloration jaune. La cystéine donne une teinte jaune vert qui, après deux ou trois minutes, vire au brun noir; de même le glutathion. Enfin la phényl-β-alanine donne instantanément une coloration brune qui passe, en quelques secondes, au violet intense. Rappelons que l'un de nous (4) a montré, en collaboration avec C. Sannié, que ce corps réduit énergiquement, à froid, le réactif de Nessler en milieu alcalin. On peut supposer que la présence d'une fonction amine en β favorise l'oxydation eu ce point. Quoi qu'il en soit la phényl-α-alanine, qui ne réduit pas le réactif de Nessler ne donne également pas de coloration avec le métadinitrobensène en milieu alcalin.

Application au dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère.

L'étude des réactions de coloration du métadinitrobenzène eu milieu alcalin nous a amenés à rechercher si l'une d'entre elles ne

(4) Sannié et Truhaut, *C. R.*, 1938, t. 196, p. 65.

pourrait pas servir au dosage du benzène dans une atmosphère, après nitration.

I. *Rappel des différentes méthodes de dosage des vapeurs de benzène dans l'atmosphère.* — Ce problème a fait l'objet de très nombreux travaux, surtout en ces dernières années. Voici comment nous pouvons classer les différentes méthodes étudiées :

A. *Méthodes physiques.*

1. *Procédés par refroidissement.* — Condensation du benzène (l'atmosphère étant débarrassée de la vapeur d'eau et du gaz carbonique) par refroidissement dans la glace ou la boue d'acide carbonique solide et d'acétone et pesée du liquide ou du solide obtenu (5).

2. *Procédés par adsorption au moyen de* : charbons activés (6), (7) (8) (9) (10) (11) (12), de gels de silice (13) (14) ou de carbogels (15).

L'atmosphère étant débarrassée de l'humidité et du gaz carbonique, on pèse avant et après l'opération, l'appareil absorbeur, ou bien, on récupère le corps fixé pour le doser ultérieurement par une méthode chimique.

3. *Procédés combinant le refroidissement et l'adsorption* (16).

4. *Procédés par spectrométrie* (17).

5. *Procédés par réfractométrie.*

B. *Méthodes chimiques.*

1. *Procédés par combustion.* — Absorption du gaz carbonique formé par l'eau de baryte et titrage de l'excès de baryte par l'acide chlorhydrique (18).

2. *Procédés par transformation du benzène en dérivés nitrés* par barbotage de l'atmosphère soit dans l'acide nitrique fumant, soit dans le mélange sulfo-nitrique, soit dans le mélange acide sulfurique concentré, nitrate de potassium et ensuite, soit :

a) Pesée du composé obtenu après extraction par un solvant et évaporation de ce solvant (19).

(5) Sainte-Claire-Deville, *Manuel de Chimie gazière*, 1921, p. 65.
(6) Berl, Andress et Müller, *Z. angew. Chem.*, 1921, t. 34, p. 125; 1922, t. 35, p. 332.
(7) Berl et Wachendorf, *Z. angew. Chem.*, 1924, t. 37, p. 205.
(8) Fisher et Zerbe, *Z. angew. Chem.*, 1924, t. 37, p. 983.
(9) Haber, *Chem. Ztg.*, 1923, t. 47, p. 62.
(10) Krieger, *Chem. Ztg.*, 1922, t. 46, p. 468.
(11) Posner, *Z. anorg. Chem.*, 1928, t. 174, p. 290.
(12) Weindel, *Brennstoff. Chem.*, 1928, t. 9, p. 234.
(13) Green et Maw, *Colliery Guardian*, 1924, t. 128, p. 88.
(14) Pigulwski, *J. indust. hygiene*, 1932, t. 14, p. 30.
(15) Fells et Firth, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1927, t. 46, p. 39.
(16) Andrejew, *Chem. Fabrik*, 1929, t. 6, p. 147.
(17) Schou, *Dansk. Tids. Farm.*, 1927, t. 14, p. 419.
(18) Piankow, *Gigiena Truda*, 1930, n° 1, p. 27.
(19) Harbeck et Lunge, *Z. anorg. Chem.*, 1898, t. 16, p. 26.

b) Titrage volumétrique par réduction des groupements NO^2 au moyen du chlorure titaneux (20) (21) (22) (23) ou du chlorure stanneux (24).

c) Réduction des groupements NO^2 par le zinc et l'acide chlorhydrique et dosage diazométrique de l'amine produite au moyen d'une solution titrée de nitrite de sodium (23).

3. *Pesée du produit de bromuration* du benzène obtenu par action du tribromure d'aluminium (25).

4. *Procédés par absorption* au moyen du nitrate de nickel ammoniacal ou du cyanure de nickel ammoniacal (26) (27) (28) (29).

Parmi ces méthodes, certaines donnent de mauvais résultats, d'autres nécessitent un matériel assez compliqué, d'autres sont d'une application délicate et longue. L'excellente méthode d'adsorption par les charbons actifs n'est malheureusement pas spécilique. Pour toutes ces raisons nous avons cherché un procédé simple de dosage du benzène basé sur une des réactions colorées de son dérivé métadinitré et ne nécessitant pas l'extraction de celui-ci, soit par un solvant, soit comme dans la méthode de Smyth (22), par entraînement à la vapeur d'eau.

II. *Etude particulière de la réaction de coloration fournie par le métadinitrobenzène en milieu alcalin, avec le lévulose.* — Nous avons vu que la plupart des aldéhydes et des cétones donnent instantanément des colorations intenses, mais qui présentent l'inconvénient de se modifier et surtout de se troubler par la suite. Les sucres réducteurs, étudiés par Morel et Chavassieu (3), fournissent des colorations plus stables et constituent des substances plus maniables pour un dosage éventuel.

Nous avons choisi le lévulose parce qu'il réagit sur le métadinitrobenzène en milieu alcoolique et alcalin, à la température ordinaire, beaucoup plus rapidement que les autres oses. Comme eux il donne une coloration violette qui vire au jaune par acidification (ou par action d'un agent chimique susceptible de fixer l'alcali : iode par exemple) pour réapparaître par nouvelle alcalinisation. La matière colorante n'est enlevée à la liqueur alcoolique par aucun des solvants organiques courants.

Morel et Chavassieu (3) employaient comme réactif un mélange de 100 cm^3 de solution de métadinitrobenzène à 1 0/0 dans l'alcool à 95° et de 35 cm^3 d'une solution aqueuse de soude à 33 0/0. Ils ajoutaient, à 10 cm^3 de ce réactif, 20 cm^3 d'une solution aqueuse de lévulose à 1 0/0. Dans ces conditions on observe d'abord une

(20) Elliot et Dalton, *Analyst.*, 1919, t. 44, p. 132.
(21) English, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, t. 12, p. 994.
(22) Smyth, *J. Indust. Hygiene*, 1929, t. 11, p. 338; 1931, t. 12, p. 290.
(23) Florentin et Vandenberghe, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. 27, p. 158.
(24) Callan, Henderson et Stafford, *J. Soc. Chem. Indust.*, 1920 t. 39, p. 86.
(25) Schulz, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.*, 1929, t. 1, p. 228.
(26) Dennis et O'Neill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1903, t. 25, p. 503.
(27) Dennis et Mc Carthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, t. 30, p. 233.
(28) Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, t. 28, p. 1728.
(29) Pritzker et Jungkung, *Chem. Ztg.*, 1924, t. 48, p. 455.

coloration brune avec précipité caillebоté, puis, très rapidement, la liqueur prend une coloration violette intense.

Nous avons évité ce précipité en ayant recours à des doses moindres de réactifs ; ceci offre en outre l'avantage de diminuer la coloration rose que donne l'alcali avec le dinitrothiophène, impureté fréquente du dinitrobenzène (d'après V. Meyer et Stadler) (30). Après beaucoup de tâtonnements nous avons fixé les conditions optima suivantes pour le développement de la coloration sans altération ou précipitation ultérieures trop rapides :

1. *Alcalinité.* — Une alcalinité en soude voisine de $n/8$ est la plus favorable : on la réalise par addition de 1 cm³ de soude à 10 0/0 à 19 cm³ de liqueur.

2. *Degré alcoolique.* — Le degré alcoolique optimum est compris entre 65 et 75°.

3. *Température.* — En possession de ces données, nous avons étudié l'influence de la température sur la réaction à l'aide de la liqueur suivante, d'un titre alcoolique de 70° environ et d'une alcalinité en soude $n/8$:

Solution de métadinitrobenzène à 1 0/0 dans l'alcool à 95° ...	10 cm³
Soude à 10 0/0	1
Solution aqueuse de lévulose à 1 0/0	5
Alcool à 95°	4

La liqueur témoin, pour cette étude, était portée à 25° pendant 30 minutes (nous avons vérifié, qu'après ce temps, la coloration est à son maximum d'intensité).

C'est à cette coloration que nous avons comparé celles obtenues avec des liqueurs identiques, mais à des températures variables et pour des temps de contact croissants. Nous avons alors constaté l'influence considérable de la température sur la vitesse d'apparition et de développement de la coloration. Les résultats obtenus sont traduits par les courbes suivantes (voir *fig.* 1) :

De cette influence de la température découle la nécessité d'effectuer les expériences à température constante : nous avons adopté la température de 25° pendant 15 à 20 minutes ; cette température est celle qui convient le mieux : à température inférieure la réaction est plus lente et aussi plus capricieuse ; à température supérieure la liqueur se trouble trop rapidement.

Nous avons cherché si, dans ces conditions d'alcalinité, de titre alcoolique et de température ainsi fixées, la quantité de matière colorante formée était proportionnelle au taux de métadinitrobenzène présent. Le processus suivi a été le même que précédemment, en faisant varier, bien entendu, les quantités du dérivé dinitré.

Pour des doses variant de 2 à 20 milligrammes de métadinitrobenzène dans les 20 cm³ de liquide final, nous avons vu que la quantité de matière colorante formée est proportionnelle au taux du dérivé dinitré. Les erreurs n'ont jamais dépassé 1 0/0.

Les colorations obtenues se maintiennent stables et comparables

(30) Meyer et Stadler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1884, t. 17, p. 2778.

pendant une heure au moins. Au delà, elles finissent par s'altérer et baissent d'intensité.

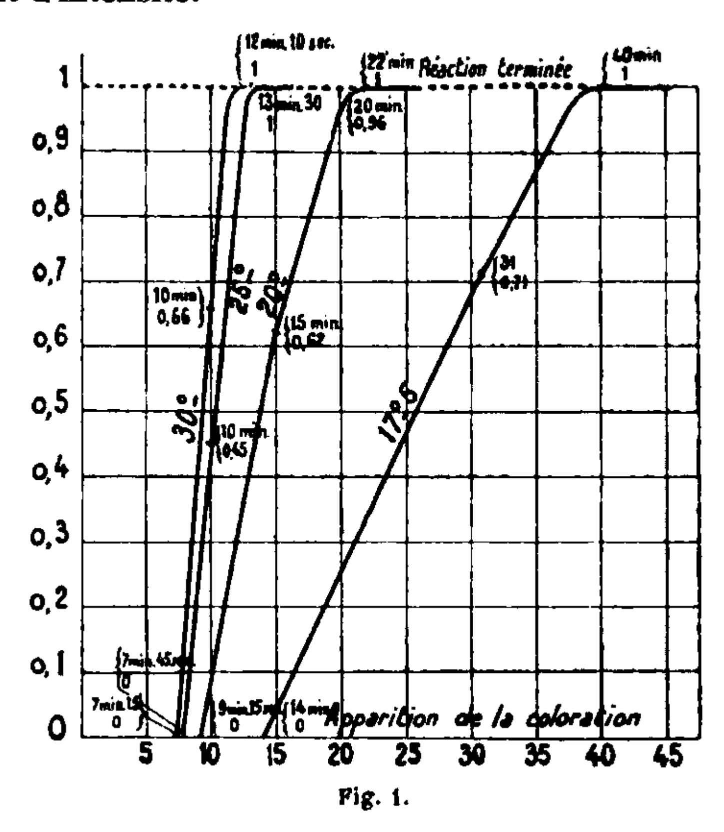


Fig. 1.

III. — *Méthode de dosage du benzène liquide.* — Nous avons alors cherché à appliquer ces données au dosage du benzène, après transformation en métadinitrobenzène, par action d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$) et d'acide nitrique fumant ($d = 1,50$), qui donne, à froid, en 30 minutes, une transformation du benzène en son dérivé métadinitré sensiblement quantitative, à condition que la quantité de mélange sulfo-nitrique soit au moins 10 fois supérieure à la quantité de benzène à fixer.

Pour être sûrs de la quantité de benzène mise en œuvre, nous avons réparti en petites ampoules scellées des quantités du carbure variant de 10 à 60 milligrammes. Ces ampoules étaient brisées dans un bécher contenant 3 cm^3 de mélange sulfo-nitrique, dont la titration par la soude à 25 0/0 nécessite environ 14 cm^3 de liqueur alcaline. Après un temps de contact de une heure, au bout duquel la dinitration est totale, nous étendons la liqueur acide avec 5 cm^3 d'eau distillée en refroidissant, puis nous ajoutons goutte à goutte le volume de solution de soude à 25 0/0 nécessaire à la neutralisation exacte, puis 4 cm^3 de la même solution pour obtenir ultérieurement l'alcalinité voulue. A ce moment, dans nos premières expériences réalisées à la température ordinaire, nous avons observé une teinte jaune orangée que nous avons rapportée à l'action de l'alcali sur les traces de trinitrobenzène qui ont pu se former pendant la nitration. Hepp (31) a, en effet, montré que le trinitrobenzène donne avec les alcalis une coloration rouge sang. Pour élimi-

(31) Hepp, *Lieb. Ann. chem.*, 1882, t. 215, p. 356.

ner cette coloration gênante nous avons pensé à réaliser la nitration en refroidissant par le mélange glace, chlorure de sodium. Dans ces conditions, la transformation du benzène en dérivé métadinitré est également quantitative, après une heure de contact et nous n'obtenons finalement qu'une très légère coloration jaune. On peut du reste, avec avantage, effectuer également dans le mélange réfrigérant l'addition d'eau distillée et de soude titrée.

Nous ajoutons ensuite, à la liqueur alcaline, 25 cm³ d'alcool à 95°, qui ont pour effet de précipiter la majeure partie des sels qui ont pris naissance. Après mélange, la liqueur décantée est filtrée dans un ballon jaugé de 100 cm³. Le précipité est lavé plusieurs fois, par décantation, avec de l'alcool à 70°, de manière à extraire tout le dérivé métadinitré et l'alcool de lavage est filtré dans le ballon jusqu'à obtention de 100 cm³ d'un liquide de titre alcoolique voisin de 70°, ayant une alcalinité sensiblement $n/8$ et renfermant, en solution, de 25 à 125 milligrammes de métadinitrobenzène.

Pour le dosage, 10 cm³ de cette liqueur (représentant de 2,5 à 12,5 milligrammes de métadinitrodérivé) sont additionnés de 10 cm³ d'une solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°. On filtre rapidement, pour éliminer les traces de sels qui précipitent et on porte le filtrat à 25° pendant 20 minutes.

Nous avons voulu comparer alors la coloration obtenue à celle développée dans les mêmes conditions avec une dose connue de métadinitrobenzène *en solution alcoolique pure*. Malheureusement, la coloration jaune, dont on ne peut empêcher complètement la formation même en effectuant la nitration à basse température, perturbe les résultats colorimétriques. Nous songions à recourir à la méthode par compensation, quand nous avons constaté que cette coloration jaune est proportionnelle à la quantité initiale de benzène. Il nous a suffi, dès lors, d'effectuer simultanément deux opérations avec des quantités différentes de benzène, l'une servant de témoin. En comparant les teintes obtenues, au colorimètre, nous avons vu que les intensités des colorations violettes superposées aux colorations jaunes sont proportionnelles aux quantités de benzène utilisées.

IV. — *Méthode de dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère.* — Il nous restait à montrer que, par ce procédé, il est possible de retrouver quantitativement le benzène dans une atmosphère. Nous pouvions le supposer, Smyth (22) ayant montré que par barbotage suffisamment lent de l'atmosphère chargée de benzène, dans le mélange sulfo-nitrique, la transformation du carbure en dérivé métadinitré est totale.

Nous avons néanmoins réalisé un appareil pour le barbotage de l'atmosphère, appareil représenté p. 1472.

Cet appareil est relié d'une part, à un barboteur compte-bulles, puis à un vase de Mariotte et d'autre part à un ballon muni d'une ampoule à brome. Ce ballon nous a été nécessaire pour réaliser une atmosphère titrée en benzène : nous y introduisons une petite ampoule renfermant un poids donné de benzène (de 10 à 60 milligrammes). Tous les robinets étant fermés, nous cassons l'ampoule puis nous chauffons légèrement pour vaporiser le benzène. Nous

déplaçons ensuite l'atmosphère du ballon par affusion de mercure au moyen de l'ampoule à brome, cette affusion étant complétée par une aspiration au moyen du vase de Mariotte. L'atmosphère passe dans le premier barboteur qui contient 2 cm³ du mélange sulfonitrique, puis dans le second renfermant 1 cm³ du même

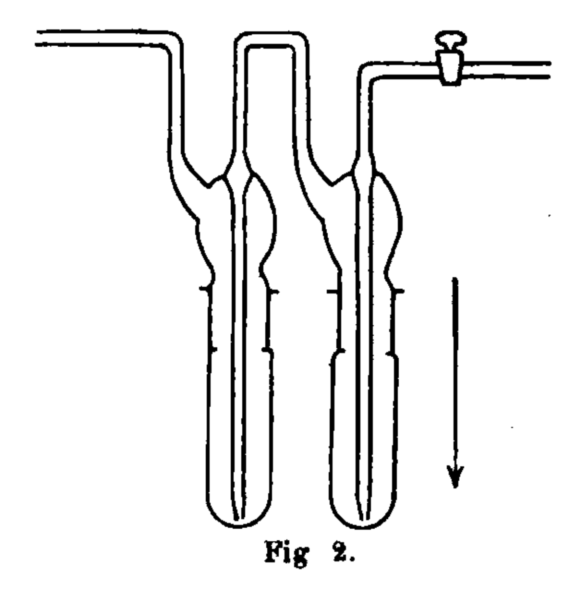


Fig 2.

mélange. Ce deuxième barboteur sert, en quelque sorte, de témoin car nous n'y avons jamais retrouvé de métadinitrobenzène, tout le benzène ayant été retenu dans le premier barboteur. Notons que le joint des rodages émeri ne peut être réalisé par l'emploi d'un corps gras : nous le réalisons à l'aide d'une goutte d'acide sulfurique prélevée sur la quantité à mesurer. Les barboteurs sont évidemment immergés dans le mélange réfrigérant glace, chlorure de sodium, pour les raisons exposées plus haut. Après passage de l'atmosphère on abandonne l'appareil pendant une heure, pour parachever la nitration en méta. Les deux barboteurs sont alors déboîtés, on ajoute goutte à goutte 5 cm³ d'eau distillée qui sert en même temps au rinçage des tubes d'adduction, puis 18,2 cm³ (soit 14,2 cm³ + 4 cm³) dans nos conditions d'expériences, de solution de soude à 25 0/0 à raison de 12,2 cm³ dans le premier barboteur. pour 6 cm³ dans le second. Ces additions sont effectuées en maintenant les tubes dans le mélange réfrigérant. Les contenus des barboteurs sont alors transvasés dans un bécher, puis, barboteurs et tubes d'adduction lavés, en plusieurs fois, avec 25 cm³ d'alcool à 95° que l'on ajoute dans le bécher. La suite des opérations s'effectue comme nous l'avons vu précédemment.

On se sert comme témoin d'une ampoule, contenant une quantité connue de benzène, que l'on brise dans 3 cm³ de mélange sulfonitrique et que l'on traite ensuite comme nous l'avons vu plus haut. Il importe de faire ce témoin en même temps que l'opération du dosage, car nous avons constaté que la solution alcoolique et alcaline de métadinitrobenzène s'altère avec le temps et ne fournit plus avec le lévulose que des réactions de coloration infidèles. Par suite, il est impossible de faire une liqueur-témoin une fois pour toutes.

Pour l'application pratique du procédé, il suffira de transporter, dans l'atmosphère où l'on veut doser le benzène, les barboteurs contenant les 3 cm^3 de mélange sulfo-nitrique et mis en connection avec le vase de Mariotte (en employant un vase de Mariotte gradué ou en faisant couler l'eau dans un récipient gradué on connaîtra exactement le volume d'atmosphère qui aura traversé l'appareil). La vitesse du courant gazeux ne devra pas dépasser 5 litres à l'heure ; nous avons vérifié que, dans ces conditions, le barbotage de l'atmosphère ne déterminait aucune perte sensible, en acide, par entraînement. On prélèvera un volume d'atmosphère variable selon la teneur présumée en benzène et tel qu'on ait de 10 à 60 milligrammes du carbure à lixer. Le témoin se fera, comme nous l'avons vu plus haut, en brisant une ampoule contenant une quantité connue de benzène, dans 3 cm^3 de mélange sulfo-nitrique. Finalement on obtiendra 100 cm^3 de deux liquides : un liquide A, témoin, un liquide B, à doser. On prendra 10 cm^3 du liquide B et une quantité de liquide A telle qu'elle contienne une dose de métadinitrobenzène assez voisine de celle contenue dans les 10 cm^3 du liquide B. On complètera à 10 cm^3 avec de l'alcool à 70°, $n/8$ en soude. On ajoutera à chacun de ces 10 cm^3, 10 cm^3 de solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70° et on continuera comme nous l'avons déjà vu. Une opération préliminaire pourra fixer sur la quantité du liquide A, à prélever ou bien on fera plusieurs opérations témoins avec des doses croissantes de liquide A de façon à comparer au colorimètre des colorations d'intensités sensiblement voisines.

Exemple. — Soit à doser le benzène d'une atmosphère en contenant 1 milligramme par litre. On fera un prélèvement par exemple de 10 litres : 100 cm^3 du liquide B contiendront donc 10 milligrammes de benzène à l'état de dérivé métadinitré.

Supposons que l'ampoule-témoin contienne 18 milligrammes de benzène. Les liquides à comparer auront la composition suivante :

I	10 cm^3	liquide B.
	—	solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°.
II	2,5 cm^3	liquide A.
	7,5	alcool à 70°, $n/8$ en soude.
	10	solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°.
III	5	liquide A.
	5	alcool à 70°, $n/8$ en soude,
	10	solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°.
IV	7,5	liquide A.
	2,5	alcool à 70°, en $n/8$ soude.
	10	solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°.
V	10	liquide A.
	10	solution de lévulose à 1/200 dans l'alcool à 70°.

Une fois les colorations établies on comparera au colorimètre les liquides I et III qui devront avoir des colorations d'intensités les plus rapprochées :

Chiffres justificatifs.

Benzène mis (en mg.).....	12	15	18,2	20	20	27,1	34,5	41,3	45	48	50,1	55,6
Benzène retr. (en mg.).....	11,8	14,7	17,9	20	19,5	26,6	34,2	40,8	45	48,4	51	54,5
Erreur 0/0...	−1,6	−2	−1,6	0	−2,5	−1,8	−0,8	−1,2	0	+0,8	+1,8	+1.9

Ce tableau montre que nos expériences nous ont permis de retrouver le benzène vaporisé dans l'atmosphère avec une erreur maxima de 2,5 0/0.

Champ d'application du procédé. — En employant 3 cm³ de mélange sulfo-nitrique, nous pouvons doser entre 10 et 60 milligrammes de benzène. Au-dessous de 10 milligrammes les colorations s'établissent moins rapidement et la proportionnalité est moins rigoureuse; au-dessus de 60 milligrammes l'extraction du composé dinitré par la quantité d'alcool à 70° nécessaire risque de ne pas être totale. On peut, il est vrai diminuer ou augmenter la quantité de mélange sulfo-nitrique (en employant ultérieurement des quantités correspondantes des autres réactifs) ce qui permet d'élargir l'échelle du dosage (si on emploie, par exemple, 1,5 cm³ de mélange sulfo-nitrique on pourra doser entre 5 et 30 milligrammes de benzène, finalement on aura 50 cm³ de deux liquides au lieu de 100 cm³).

Spécificité. — Nous avons vérifié que le dosage du benzène, par le procédé que nous proposons, n'est pas troublé par la présence de vapeurs d'alcools, d'éther, de sulfure de carbone, de chloroforme, de tétrachlorure de carbone, d'acétone. Malheureusement ce procédé n'est pas applicable en présence de toluène ou de xylènes, ces carbures donnant, à la nitration, des dérivés qui, par alcalinisation fournissent respectivement des teintes bleu-roi et vert bleu. En tous cas, ces colorations prouvent la présence de ces carbures dans l'atmosphère étudiée, alors que les autres méthodes ne permettent pas d'être averti de leur présence.

Résumé et conclusions. — Nous avons généralisé la réaction au métadinitrobenzène en milieu alcalin et nous avons montré :

1° Que les aldéhydes, ne donnant pas, à froid, de réaction de coloration, en donnent une à chaud;

2° Que parmi les corps puriques examinés, *seul* l'acide urique donne une coloration, la réaction pouvant donc être appliquée à la diagnose de ce corps ;

3° Que cette réaction permet de différencier la créatinine (réaction positive) de la créatine (réaction négative) ;

4° Que certains amino-acides donnent, dans certaines conditions, un anneau violet avec le réactif et que l'un d'entre eux, la phényl-β-alanine donne une coloration violette intense, comparable à celle fournie par une cétone ou un aldéhyde, alors que la phényl-α-alanine ne donne rien, dans les mêmes conditions ;

5° Nous avons mis au point une méthode chromométrique de dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère basée d'une part sur la transformation du benzène en dérivé métadinitré par action du carbure sur le mélange sulfonitrique à basse température (mélange réfrigérant glace, chlorure de sodium); et d'autre part sur la réaction colorée fournie par le métadinitrobenzène en milieu alcoolique et alcalin avec un sucre réducteur : le lévulose.

N° 150. — Sur des combinaisons du type arsonium ; par J. PRAT.

(28.7.1933.)

Le caractère amphotère des acides monoarylarsiniques a été mis en évidence. Ces acides s'additionnent aux acides minéraux pour donner des combinaisons du type arsonium $(R.As(OH)^3)X$ où $X = Cl$ ou ClO^4 dans les combinaisons décrites. Lorsque sur le même radical phényle se trouvent les groupements NH^2 et AsO^3H^2, les combinaisons arsonium semblent se former avec plus de facilité que les combinaisons ammonium, le groupement NH^2 ayant pour effet de renforcer considérablement la basicité de AsO^3H^2.

1. — *Combinaisons connues d'acides minéraux et d'acides diaryl(alcoyl)arsiniques.*

Des combinaisons assez nombreuses d'acides minéraux et d'acides arsiniques ont été préparées par plusieurs auteurs. Toutes, à l'exception de celles de stovarsol et d'acide chlorhydrique signalées par Baranger (1), ont été obtenues à partir des acides diaryl- ou dialcoylarsiniques.

Voici quelles sont ces combinaisons :

$(C^6H^5)^2AsO^2H$ et NO^3H (2). Michaëlis considérait la combinaison obtenue comme un nitrate d'oxyde d'arsine et la formulait $(C^6H^5)^2AsONO^2$. Dans un travail récent, Kappelmeier (3) montre qu'en réalité les deux acides se combinent molécule à molécule sans perte d'eau.

Les combinaisons des acides chlorhydrique et bromhydrique avec $(C^6H^5)^2AsO^2H$ ont été décrites par Grignard et Rivat (4). Ces auteurs ont trouvé deux séries de combinaisons :

L'une de 1 molécule ClH pour 1 molécule d'acide arsinique.

L'autre de 1 molécule ClH pour 2 molécules d'acide arsinique.

Les combinaisons avec BrH sont moins stables, quant à celles dans lesquelles entre IH, les auteurs ont renoncé à les obtenir pures. Reprenant les mêmes combinaisons, Kappelmeier (*loc. cit.*) signale un troisième type où 1 molécule ClH se combinerait à 3 molécules d'acide arsinique. Il décrit en outre le sulfate du même acide diphénylarsinique et le chlorhydrate de l'acide phénylbenzylarsinique. Citons encore :

$$\begin{matrix}(C^6H^5CH^2)\\(C^6H^5CH^2)\end{matrix}>AsO^2H \text{ avec ClH, BrH et } NO^3H \qquad (5)$$

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>AsO^2H \text{ avec ClH et } NO^3H \qquad (6)$$

(7) $(CH^3)AsO^2H$ avec ClH ; $C^6H^5.CH = CH.CO^2H$ avec $(CH^3)^2AsO^2H$ (8)

(1) Baranger, *Thèse*, Paris 1931.
(2) Michaelis, *Lieb. Ann. Chem.*, 1902, t. **321**, p. 151.
(3) Kappelmeier, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, 1930, p. 57.
(4) Grignard et Rivat, *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 126.
(5) Michaelis et Paetow, *Lieb. Ann. Chem.*, 1886, t. **233**, p. 88.
(6) Bertheim, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1915, t. **48**, p. 332.
(7) Lee Tiure et Dehn, *J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2997.
(8) Astruc et Marco, *J. Pharm. chim.*, 1900, t. **12**, p. 553.

Toutes les combinaisons précédemment citées ont été obtenues sans difficulté par simple recristallisation de l'acide arsinique dans l'acide minéral de concentration voulue. Elles ont été peu étudiées, la majorité des auteurs se bornant à les signaler en leur attribuant une formule dualistique : acide arsinique, acide minéral. Seul, Kappelmeier a proposé, pour les combinaisons qu'il a étudiées, une formule unitaire avec As tétracoordonné.

II. — *Combinaisons d'acides minéraux et d'acides monoarylarsiniques.*

Il n'en est pas de même des combinaisons d'acides minéraux et d'acides *mono*arylarsiniques et c'est ce qui explique qu'elles soient restées inaperçues jusqu'à ce jour alors que la liste des combinaisons correspondantes d'acides diarylarsiniques continuait à s'allonger. C'est Baranger (*loc. cit.*) qui, ayant constaté que le stovarsol en solution chlorhydrique précipitait en lamelles brillantes quand on augmentait la concentration en ClH de la solution, eut l'idée qu'il se formait une combinaison analogue à celles que donnent dans les mêmes conditions les acides diarylarsiniques. Or, le stovarsol contient un groupe OH et un groupe acétylamino, on pouvait objecter que l'acide chlorhydrique se fixait sur ce dernier groupement. La dissociation instantanée de la combinaison en présence de traces d'eau diminuait déjà fortement la valeur de l'objection, les combinaisons nouvelles préparées depuis la réduisent à néant.

a) *Mise en évidence de ces combinaisons.*

Les courbes de solubilité des acides arsiniques dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique accusent nettement, par une augmentation de solubilité, la formation d'une combinaison entre ces deux acides. Dans certains cas, à partir d'une certaine concentration de la liqueur ClH initiale, une diminution brusque de cette solubilité indique la précipitation de la combinaison.

Les courbes ont été faites à 25°,7 pour les acides suivants :

Acide phénylarsinique	⬡ AsO^3H^2	(I)
Acide *o*-méthylphénylarsinique	⬡ AsO^3H^2 (avec CH^3 en *ortho*)	(II)
Acide *p*-méthylphénylarsinique	CH^3 ⬡ AsO^3H^2	(III)
Acide *p*-nitrophénylarsinique	NO^2 ⬡ AsO^3H^2	(IV)

Le mode opératoire pour l'établissement des courbes a été le suivant :

On met dans des ampoules de 15 à 20 cm^3 de l'acide arsinique en excès et de l'acide chlorhydrique de concentration exactement connue. On scelle les ampoules, on les place dans un thermostat

dans lequel elles sont agitées continuellement pendant 24 h. environ. On casse la pointe de l'ampoule et, à l'aide d'une pipette dont l'extrémité est recouverte d'un capuchon de papier-filtre, on fait une prise de 1 cm³, 2 cm³, 3 cm³ suivant la concentration. Dans cette prise, on dose, l'arsenic (9) et ClH (10).

Réunies sur un même graphique, ces courbes donnent la figure ci-dessous :

On voit que, pour l'acide phénylarsinique (*fig.* 1, courbe I) le chlorhydrate commence à précipiter pour une concentration de la liqueur initiale de 12 *n*.

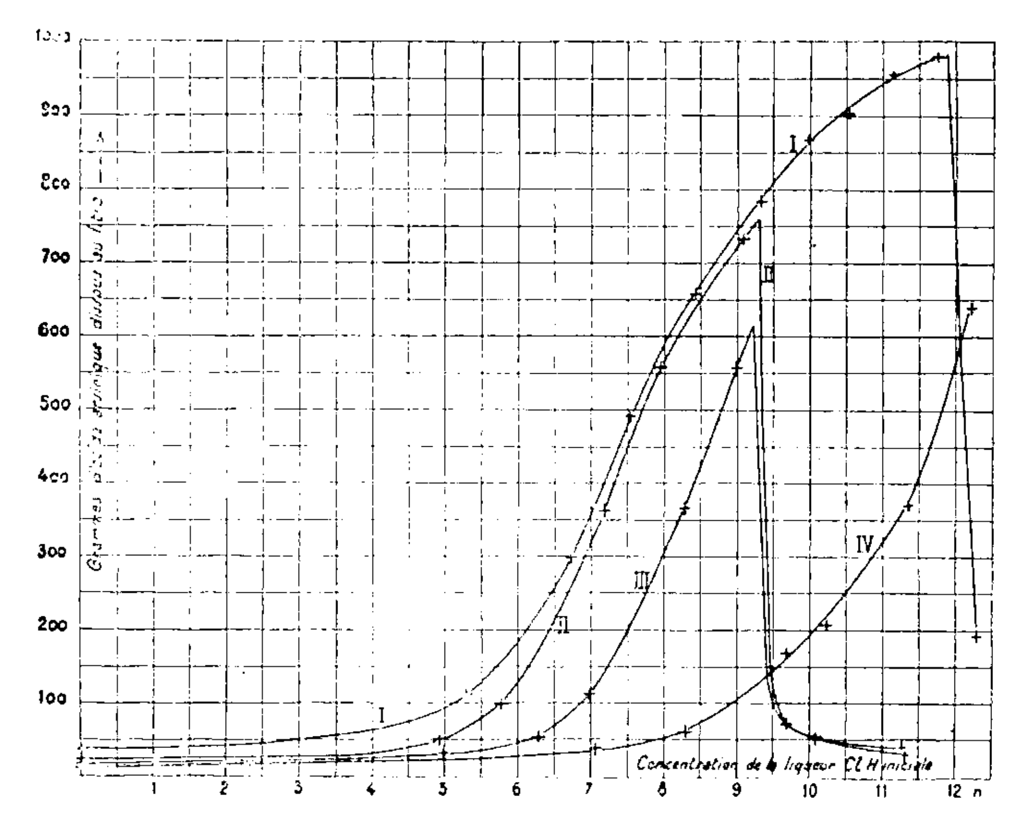


Fig. 1.

Pour l'acide *o*-méthylphénylarsinique (*fig.* 1, courbe II) et pour l'acide *p*-méthylphénylarsinique (*fig.* 1, courbe III) la précipitation du chlorhydrate se produit pour une concentration de la liqueur ClH initiale de 9 *n* environ.

Pour l'acide *p*-nitrophénylarsinique (*fig.* 1 courbe IV) la précipitation n'a pas lieu, mais il est probable qu'avec des liqueurs ClH plus concentrées que 12,3 *n* on finirait par obtenir la précipitation du chlorhydrate.

Le rapprochement de ces différentes courbes sur le même graphique met en lumière l'influence des substituants dans le noyau benzénique. Les groupements qui exaltent l'acidité de l'acide arsinique initial diminuent l'aptitude de cet acide à se combiner aux

(9) L'arsenic est dosé par la méthode au bromate. Attaque par SO^4H^2 et H^2O^2, réduction au sulfate d'hydrazine, dosage au Br naissant.

(10) ClH est dosé par la méthode de Charpentier-Volhard.

acides minéraux. Le groupement NO^2 par exemple qui fait passer les coefficients de dissociation de :

$ka_1 = 31.10^{-5}$ à $ka_2 = 5,2.10^{-9}$ pour $C_6H_5AsO^3H^2$

$ka_1 = 130.10^{-5}$ à $ka_2 = 27.10^{-9}$ pour $O^2N\text{-}C_6H_4\text{-}AsO^3H^2$

diminue tellement l'aptitude de l'acide arsinique à fixer ClH que l'on ne constate plus la précipitation du chlorhydrate même dans ClH de concentration 12,3 *n*.

Un groupement CH^3 dont l'action sur l'acidité est nettement indiquée par les valeurs des coefficients de dissociation des acides *o*- et *p*-méthylphénylarsinique :

$ka_1 = 14.10^{-5}$ $ka_2 = 1,7.10^{-9}$ pour $o\text{-}CH^3\text{-}C_6H_4\text{-}AsO^3H^2$

à $ka_1 = 21.10^{-5}$ $ka_2 = 2,4.10^{-9}$ pour $H^3C\text{-}C_6H_4\text{-}AsO^3H^2$

est nettement favorable à la formation des chlorhydrates, ce qui ressort bien de l'examen des courbes de solubilité de la page 4.

Le groupement NH^2 renforce considérablement la basicité de l'acide arsinique en même temps qu'il diminue beaucoup son caractère acide comme le montrent les valeurs particulièrement faibles des coefficienls de dissociation de l'acide anilarsinique :

$$Ka_1 = 7,6.10^{-5} \qquad Ka_2 = 1.10^{-9}.$$

b) *Préparation de quelques combinaisons.*

A l'exception de quelques sels d'acides arsiniques dont le radical lié à As contient des groupements très positifs tels que NH^2, CH^3CONH, et dont la préparation est relativement aisée, les chlorhydrates des acides monoarylarsiniques exigent, pour être obtenus à peu près purs, des précautions très grandes pour les préserver de l'humidité atmosphérique. Lorsqu'ils ne sont pas parfaitement secs, il suffit de quelques secondes d'exposition à l'air pour les voir jaunir et se liquéfier.

Après de nombreux essais, le mode opératoire qui nous a permis de les obtenir est le suivant :

L'appareil comprend un flacon laveur à SO^4H^2, plusieurs colonnes desséchantes à ponce sulfurique et, pour terminer une colonne à ponce phosphorique. L'air séché par son passage dans ces colonnes arrive dans une cloche renversée portant à sa partie supérieure une ampoule à brome et s'ajustant sur un filtre en pâte de verre placé sur une fiole à essorer reliée à une trompe à eau. Un manomètre à mercure donne la pression dans la cloche. Un morceau de chambre à air en caoutchouc fait le lien étanche entre la cloche et le filtre.

L'acide arsinique est versé dans une fiole conique et dissous dans l'acide chlorhydrique de concentration un peu plus grande que la concentration correspondant à la précipitation du chlorhydrate. On refroidit à la glacière et amorce, si besoin est la cristal-

lisation en frottant avec un agitateur sur les parois du vase. Lorsque la cristallisation est terminée, on verse sur le filtre, ferme l'appareil et essore. On établit le courant d'air sec de haut en bas. On règle le débit de l'air sous pression et celui de la trompe de manière que le manomètre indique toujours une légère surpression dans la cloche ; ceci pour être absolument certain qu'aucune rentrée de l'air extérieur ne puisse se produire. On fait passer l'air sec 1 à 2 heures puis on lave plusieurs fois avec du chloroforme à 0° ou du benzène parfaitement secs. On évapore ce chloroforme ou ce benzène dans le courant d'air sec pendant 4 à 5 heures.

Très rapidement, car les cristaux quoique déjà à peu près secs, sont encore très altérables à l'air, on débranche le filtre que l'on place avec son contenu dans un dessiccateur à P^2O^5. On fait le vide, abandonne quelques heures, remplit d'air sec, refait le vide, abandonne quelques heures, etc..., on répète ces opérations une dizaine de fois sans jamais ouvrir le dessiccateur.

On a alors des cristaux parfaitement secs que l'on peut transvaser dans une fiole bouchée à l'émeri.

COMBINAISONS ISOLÉES

Chlorure de phényltrihydroxyarsonium : $C^6H^8O^3ClAs$.
$[C^6H^5.As(OH)^3]Cl$

10 g. d'acide phénylarsinique sont dissous dans 50 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré (12,3 *n*) et, par la méthode décrite précédemment, on obtient le chlorure. L'analyse montre qu'il est du type :

(I) 1 mol. acide arsinique, 1 mol. acide minéral.

Analyse. — Cl (gravimétriquement). Trouvé : Cl 0/0, 14,6. — Calculé : Cl 0/0, 14,8. — Trouvé : As 0/0, 31,6. — Calculé : As 0/0, 31,4. Titrage à la soude avec pourpre de bromocrésol comme indicateur, trouvé 1,98 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée.

Chlorure de 2-méthylphényltrihydroxyarsonium : $C^7H^{10}O^3ClAs$.
$[CH^3.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$

5 g. d'acide 2-méthylphénylarsinique sont dissous dans 25 cm^3 d'acide chlorhydrique de concentration 12 *n* et traité comme précédemment. Ce chlorure se forme plus aisément que celui de l'acide phénylarsinique. Sa composition est du type I.

Analyse. — Trouvé : Cl 0/0, 14. — Calculé : Cl 0/0, 14,1. — Trouvé : As 0/0, 29,8. — Calculé : As 0/0, 29,7. Titrage à la soude, trouvé 2,005 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée.

Chlorure de 4-méthylphényltrihydroxyarsonium : $C^7H^{10}O^3ClAs$.
$[CH^3.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$

Se forme dans les mêmes conditions que le précédent. Il appartient au même type.

Analyse. — Trouvé : Cl 0/0, 14,05. — Calculé : Cl 0/0, 14,1. — Trouvé : As 0/0, 29,7. — Calculé : As 0/0, 29,7. Titrage à la soude, trouvé 2,01, théorie 2 acidités par molécule dissociée.

Chlorure d'α-naphtyltrihydroxyarsonium : $C^{10}H^{10}O^{3}ClAs$.
$[C^{10}H^{7}.As(OH)^{3}]Cl$

5 g. d'acide α-naphtylarsinique sont chauffés doucement au bain-marie jusqu'à dissolution dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique 9 à 10 *n*. Il y a d'abord dissolution, puis formation de gouttelettes huileuses. On agite en refroidissant sous courant d'eau ; des cristaux en losange précipitent. Mis sur la lame du microscope et additionnés d'une goutte d'eau, ces cristaux se transforment très vite en gouttelettes huileuses, puis en acide α-naphtylarsinique qui donne des cristaux arborescents.

Analyse. — Trouvé : Cl 0/0, 12,1. — Calculé : Cl 0/0, 12,3. Dosage à la soude, trouvé 2,01 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée.

Perchlorate d'α-naphtyltrihydroxyarsonium : $C^{10}H^{10}O^{7}ClAs$.
$[C^{10}H^{7}.As(OH)^{3}]ClO^{4}$

Si on met 4 g. d'acide α-naphtylarsinique dans 7 à 8 g. d'acide perchlorique, il y a d'abord dissolution comme dans les cas précédents, mais au lieu d'obtenir des cristaux du sel de l'acide arsinique, ce sont des gouttelettes huileuses qui se séparent et se rassemblent peu à peu dans le fond du tube à essai. Refroidie même plusieurs heures à la glacière cette huile ne cristallise pas. Elle est centrifugée, décantée et conservée dans un flacon bien sec car la moindre goutte d'eau provoque immédiatement une hydrolyse profonde aboutissant à la recristallisation de l'acide α-naphtylarsinique initial. A moins d'un retard extraordinaire à la cristallisation, ce perchlorate semble donc liquide à la température ordinaire.

Chauffée sur verre de montre, une gouttelette déflagre.

Analyse. — Elle semble indiquer que le perchlorate d'acide naphtylarsinique est du type I avec, en outre, une molécule d'eau. Titrage à la soude, trouvé 2,03 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée. — Trouvé : As 0/0, 19,9. — Calculé pour $[C^{10}H^{7}.As(OH)^{3}]ClO^{4}, H^{2}O$: As 0/0, 20,25.

Dichlorure de 4-ammoniumphényltrihydroxyarsonium
$C^{6}H^{12}O^{4}Cl^{2}NAs$
et chlorure de 4-aminophényltrihydroxyarsonium : $C^{6}H^{9}O^{3}ClNAs$.
$Cl[H^{3}N.C^{6}H^{4}.As(OH)^{3}]Cl.H^{2}O$ et $[H^{2}N.C^{6}H^{4}.As(OH)^{3}]Cl$

L'étude des sels d'acides minéraux de l'acide anilarsinique offre un intérêt particulier. Avec le dichlorure tout d'abord, nous voyons apparaître d'une manière frappante la coexistence de deux fonctions basiques sur la molécule d'acide anilarsinique. De toute évidence, à côté de la fonction arsonium dont nous avons constaté

l'existence chez de nombreux acides arsiniques, c'est sur la fonction amine, susceptible de donner un sel d'ammonium, que se fixera la deuxième molécule d'acide chlorhydrique.

La préparation de ce dichlorure n'offre aucune difficulté. 10 g. d'acide anilarsinique sont dissous au bain-marie dans 40 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré (12 *n*). On laisse cristalliser le dichlorure à froid, essore sur filtre en pâte de verre, sèche sur papier-filtre, puis au dessiccateur à vide sur P^2O^5 et chaux sodée.

Le dichlorure obtenu répond à la formule :

$$Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl, H^2O$$

Dans le but de mettre en évidence la molécule d'eau de cristallisation, nous avons cherché à suivre la perte de poids de ce dichlorure lorsqu'on le place dans une enceinte maintenue à 100° par la vapeur d'eau bouillante et parcourue par un courant d'air parfaitement sec.

Cette opération est effectuée dans l'appareil suivant : l'air arrive dans un barboteur à acide sulfurique, passe dans des tubes desséchants à ponce sulfurique, puis dans une colonne à ponce phosphorique. De là, l'air sec est dirigé dans le tube intérieur d'une jaquette dont l'espace annulaire est chauffé à la vapeur d'eau bouillante. La nacelle contenant le corps à examiner est placée dans le tube intérieur de cette jaquette. L'air sec après passage sur la nacelle traverse une solution nitrique de NO^3Ag.

On pèse la nacelle vide, puis pleine de dichlorure, on l'introduit dans l'appareil que l'on met en marche. De temps à autre on pèse en notant chaque fois le temps de séjour dans l'appareil.

Les pertes de poids observées sont les suivantes :

Poids de dichlorure initial : 622,5 mg.

Temps	15 min.	45 min.	1 h. 45	2 h. 45
Pertes de poids en mg.	108,1	109,9	111,3	112,8
Perte par molécule	53,3	54,1	54,9	55,7

La perte correspondant à $ClH + H^2O$ par molécule serait de 54,5 mg.

On voit tout de suite qu'en même temps qu'il abandonne une molécule d'eau, le dichlorure perd une de ses deux molécules d'acide chlorhydrique. Dans la nacelle, il reste donc un monochlorure d'acide arsanilique. Il est intéressant de savoir si ce monochlorure est un chlorure de la fonction arsonium ou de la fonction ammonium.

Déjà, en 1907, Erlich et Bertheim (11) avaient préparé un monochlorure de l'acide anilarsinique en évaporant à sec au bain-marie une solution de cet acide dans l'acide chlorhydrique. Ils le considéraient comme un chlorhydrate de la fonction amine $ClH^3N.C^6H^4.AsO^3H^2$. Cette conception ne semble pas correspondre aux faits que nous allons exposer.

On a comparé les 3 chlorures :

(11) Erlich et Bertheim, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 3295.

trichlorure de di-ammoninmphényidihydroxyarsonium :

$$Cl^2[(H^3N.C^6H^4)^2As(OH)^2]Cl,\ H^2O$$

dichlorure de 4-ammomiumpbényltrihydroxyarsonium :

$$Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl,\ H^2O$$

chlorure de 4-acétylaminophényltrihydroxyarsonium :

$$[CH^3CONH.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$$

Le premier de ces corps possède 2 atomes de chlore à l'ammonium et 1 chlore à l'arsonium ; le deuxième possède i chlore à l'ammonium et 1 chlore à l'arsonium ; enfin le troisième, dont le groupe amino est acétylé ne possède plus qu'un chlore à l'arsonium. Nous avons vu que le dichlorure placé dans l'appareil 1 précédemment décrit, perd i molécule $H^2O + 1$ molécule ClH. Dans les mêmes conditions, le trichlorure perd 2 molécules $ClH + 1$ molécule H^2O comme le montrent les mesures suivantes effectuées sur un échantillon de 323,4 mg. de trichlorure.

Temps en h.	1/2	1	1,30	2	3	4 1/4	5 1/4	7	10	26	38 1/2	62 1/2	77	102
Pertes de poids en mg.	14,8	17,3	19,8	22,9	28,4	37,8	41,8	46,1	51,8	61,3	65,3	68,3	69	70,8
Perte par molécule	19,2	22,4	25,65	29,7	36,7	48,1	54,3	59,8	67,1	79,5	84,7	88,6	89,5	91,7

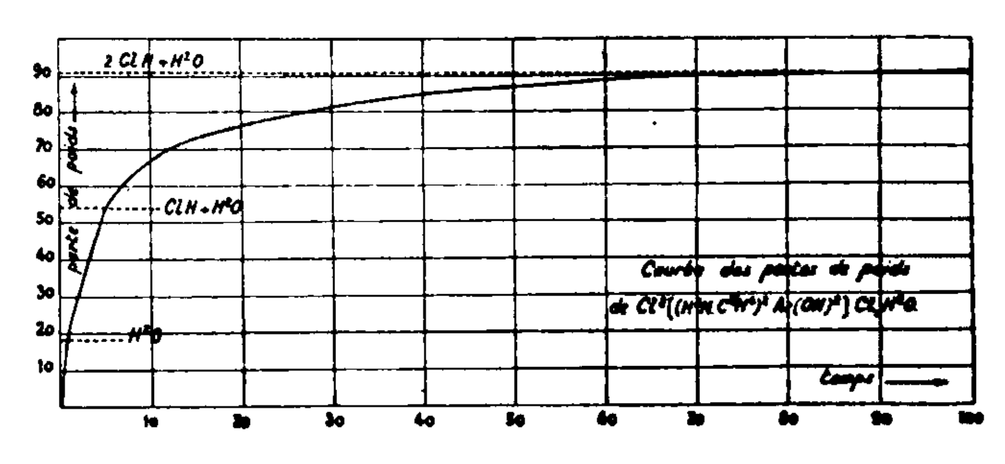


Fig. 2.

Enfin, toujours dans les mêmes conditions, le chlorure 4-acétylaminophényltrihydroxyarsonium ne subit que très lentement une faible perte de poids. Cette perte paraît d'ailleurs d'autant plus faible que le chlorure est plus sec. Pour un échantillon de 445,2 mg. de chlorure, les pertes de poids sont les suivantes :

Temps	30 min.	1 h.	1 h. 30	2 h.	2 h. 30	3 h.	3 h. 30
Pertes de poids en mg.	1,5	2,5	3,7	4	4,8	5,5	6,2
Perte par molécule	1	1,65	2,45	2,68	3,18	3,65	4,1

En résumé le trichlorure perd 2 atomes de chlore, le dichlorure en perd 1 et le chlorure de 4-acétylaminophényltrihydroxyarsonium n'en perd pas.

Après traitement, chacun de ces 3 corps garde 1 chlore et en a perdu autant que la molécule contient de fonctions ammonium.

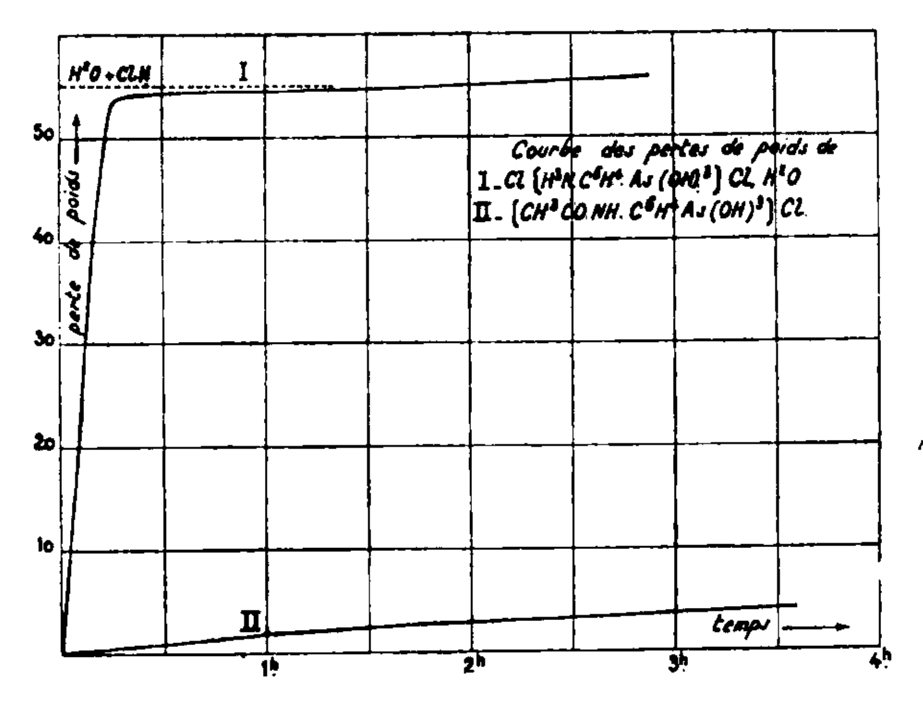


Fig. 3.

La conclusion s'impose : c'est le chlore à l'arsonium, présent chez ces 3 substances, qui a la stabilité thermique la plus grande, les trois monochlorures restant sont des chlorures d'arsonium de formules :

$$[(H^2N.C^6H^4)^2As(OH)^2]Cl \quad [H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$$
$$[CH^3CONH.C^6H^4As(OH)^3]Cl$$

Ainsi dans la molécule d'acide arsanilique, le groupement NH^2 aurait pour principal effet de renforcer considérablement l'aptitude du groupement arsonium à s'unir aux acides comme le fait à un degré moindre CH^3 ou CH^3CONH. L'action est analogue mais de sens opposé à celle d'un groupement NO^2.

ANALYSE DU DICHLORURE DE 4-AMMONIUMPHÉNYLTRIHYDROXYARSONIUM. — Titrage à la soude : Trouvé 3,01 acidités, théorie 3 acidités par molécule dissociée. Acide chlorhydrique : Trouvé 23,4 0/0. — Calculé 23,7 0/0 pour $Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl, H^2O$. Perte de poids dans courant d'air sec à 100° : pour 686,8 mg. de produit, trouvé 122,8 mg. Calculé 121,5 mg. pour la perte de $ClH + H^2O$ par molécule ClAg précipité : 317,5 mg. soit 80,8 g. ClH, calculé 81,3 mg.

ANALYSE DU CHLORURE DE 4-AMINOPHÉNYLTRIHYDROXYARSONIUM. — Titrage à la soude : Trouvé 1,99 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée. Acide chlorhydrique : trouvé 14,3, calculé 14,4 0/0.

Trichlorure de di-4-ammoniumphényldihydroxyarsonium

$$C^{12}H^{18}O^3Cl^3N^2As$$
$$Cl^2[(H^3N.C^6H^4)^2As(OH)^2]Cl, H^2O$$

On fait dissoudre au bain-marie 10 g. d'acide dianilarsinique dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on laisse cristalliser

à la glacière. On filtre et sèche au dessiccateur. On obtient ainsi une poudre cristalline blanche.

Analyse. — Titrage à la soude : Trouvé 4,02 acidités, théorie 4 acidités par molécule $Cl^2[(H^3N.C^6H^4)^2As(OH)^2]Cl$, H^2O dissociée La courbe des pertes de poids du trichlorure à 100° dans l'air sec met en évidence la présence de 1 molécule d'eau de cristallisation.

Après départ de 1 molécule d'eau et de 2 molécules d'acide chlorhydrique, le monochlorure restant possède encore à l'analyse 10,7 0/0 de chlore pour 10,8 0/0 théorique. Mis dans l'eau, les cristaux de monochlorure de diaminophényldihydroxyarsonium se dissolvent et recristallisent aussitôt en lamelles brillantes qui doivent être des cristaux de l'acide initial.

Chlorure de 4-acétylaminophényltrihydroxyarsonium

$C^8H^{11}O^4ClNAs$

$[CH^3CONH.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$

On dissout 10 g. d'acide *p*-acétylaminophénylarsinique dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique (30 cm³ d'acide concentré + 10 cm³ d'eau) en évitant de trop chauffer. On traite à la manière ordinaire le chlorure qui est beaucoup moins hydrolysable que les précédents (sauf peut-être celui d'acide naphtylarsinique).

Analyse. — Trouvé : As 0/0, 25,7. — Calculé : As 0/0, 25,4. — Trouvé Cl 0/0, 12. — Calculé : Cl 0/0, 12. — Titrage à la soude : trouvé 1,988 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée.

Perchlorates d'acide anilarsinique.

L'étude des perchlorates de l'acide anilarsinique met en relief, une fois de plus, la prépondérance basique du groupement arsonium de cet acide. Alors que le groupement AsO^3H^2 de l'acide naphtylarsinique, par exemple, est susceptible de fixer ClO^4H, le groupement NH^2 de l'acide anilarsinique ne permet pas la fixation d'une deuxième molécule ClO^4H, comme c'est le cas pour l'acide chlorhydrique.

Deux perchlorates ont pu être préparés, l'un répond à la composition du type I, l'autre répond à la composition d'un type II, 2 molécules d'acide arsinique, 1 molécule d'acide minéral.

Le deuxième dérive du premier par une hydrolyse ménagée : l'hydrolyse totale (qui se produit très rapidement à froid) conduit à l'acide anilarsinique initial. On peut très bien suivre, au microscope, les transformations des cristaux. On voit le premier perchlorate fondre sous l'influence d'une addition d'eau, de nouveaux cristaux en forme de bâtonnets apparaître (c'est le deuxième perchlorate) enfin, ces bâtonnets disparaître et de nouveaux cristaux en forme de lamelles envahir le champ du microscope (c'est l'acide initial).

L'analogie est très grande avec les combinaisons d'acide diphénylarsinique et d'acide chlorhydrique (4) ou nitrique (3).

$(C^6H^5)^2AsO^2H$, ClH	$2(C^6H^5)^2AsO^2H$, ClH
$(C^6H^5)^2AsO^2H$, NO^3H	$2(C^6H^5)^2AsO^2H$, NO^3H
$H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2$, ClO^4H	$2H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2$, ClO^4H

Il y a analogie de composition et de processus d'hydrolyse entre ces deux séries de corps. Il paraît légitime de les formuler identiquement.

Perchlorate de p-aminophényltrihydroxyarsonium : $C^6H^9O^7ClNAs$
$[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$

5 g. d'acide anilarsinique sont dissous au bain-marie dans 10 g. de ClO^4H concentré (60 0/0). On fait cristalliser à la glacière, filtre, essore, sèche sur papier-filtre, puis au dessiccateur à vide. On obtient ainsi le perchlorate $[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$.

ANALYSE. — Titrage à la soude : Trouvé 2 acidités, théorie 2 acidités par molécule dissociée — Trouvé : As 0/0, 23,5. — Calculé : As 0/0, 23,7.

Perchlorate de p-aminophényltrihydroxyarsonium et d'acide p-aminophénylarsiniqae : $C^{12}H^{17}O^{10}ClN^2As^2$
$[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$, $H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2$

Si on hydrolyse les cristaux du perchlorate normal encore imprégné de ses eaux-mères, avec ClO^4H très dilué on obtient le perchlorate double. On peut aussi l'obtenir directement, en faisant recristalliser l'acide anilarsinique dans ClO^4H suffisamment dilué.

ANALYSE. — Titrage à la soude : Trouvé 3,02 acidités, théorie 3 acidités par molécule dissociée.

Perchlorates d'acide p-acétylaminophénylarsinique.

L'analogie entre les combinaisons décrites par Grignard et Kappelmeier et les perchlorates d'acide anilarsinique se poursuit chez les deux perchlorates d'acide *p*-acétylaminophénylarsinique. La possibilité de préparer les deux séries de combinaisons I et II avec ce dernier acide et ClO^4H, apporte une preuve de plus en faveur de la conception de ces corps comme dérivés arsonium, par suite en ce qui concerne plus particulièrement l'acide anilarsinique, uue confirmation nouvelle de la prédominance basique de AsO^3H^2 sur NH^2 vis-à-vis des acides minéraux.

Perchlorate de p-acétylaminophényltrihydroxyarsonium
$C^8H^{11}O^8ClNAs$
$[CH^3CONH.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$

5 g. d'acide *p*-acétylaminophénylarsinique sont traités à froid par 15 g. d'acide perchlorique à 60 0/0. Il y a prise en masse ; on écrase les grumeaux avec un agitateur, laisse reposer 1/4 d'heure et essore sur filtre en pâte de verre. Le précipité est ensuite écrasé

sur plaque poreuse puis séché au dessiccateur à vide. On obtient ainsi une poudre blanche, cristalline.

Analyse. — Titrage à la soude : Trouvé 2,01 acidités, théorie 2 acidités. — Trouvé : As 0/0, 20,7. — Calculé : As 0/0, 20,9.

Perchlorate de p-acétylaminophényltrihydroxyarsonium et d'acide p-acétylaminophénylarsinique : $C^{16}H^{21}O^{12}ClN^2As^2$
$[CH^3CONH.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$, $CH^3CONH.C^6H^4.AsO^3H^2$

5 g. d'acide *p*-acétylaminophénylarsinique sont triturés a froid avec 4 g. d'acide perchlorique à 60 0/0. La masse bien broyée est essorée sur filtre en pâte de verre et lavée avec 20 cm³ d'éther anhydre. On essore la poudre cristalline blanche qui reste sèche sur assiette poreuse, puis au dessiccateur à vide.

Analyse. — Titrage à la soude : Trouvé 2,999 acidités, théorie 3 acidités par molécule dissociée.

Chlorure de 3-acétylamino-4-hydroxyphényltrihydroxyarsonium.

$$\left[\begin{array}{c} HO\langle\ \ \rangle As(OH)^3 \\ CH^3CONH \end{array} \right] Cl$$

Chlorure de 4-acétylamino-2-hydroxyphényltrihydroxyarsonium et d'acide 4-acétylamino-2-hydroxyphénylarsinique.

$$\left[CH^3CONH\langle\overset{OH}{\ \ }\rangle As(OH)^3 \right] \qquad Cl.CH^3CONH\langle\overset{OH}{\ \ }\rangle AsO^3H^2$$

Les deux combinaisons ci-dessus, signalées par Baranger (1), peuvent être également considérées comme des chlorures d'arsonium.

Analyse volumétrique de ces combinaisons.

Lorsqu'on se propose de rechercher une méthode rapide d'analyse de ces combinaisons, il vient naturellement à l'esprit de mettre à profit la propriété qu'elles ont toutes d'être immédiatement dissociées en acide arsinique et acide minéral au contact de l'eau. Nous pensions d'abord qu'il serait possible de titrer côte à côte l'acide minéral et l'acide arsinique à l'aide d'indicateurs convenablement choisis. L'examen des courbes de p_H au cours de la neutralisation (*fig.* 4) montre nettement que l'on ne peut attendre aucun virage net d'indicateur entre l'acide minéral et l'acide arsinique. Sur la courbe I on voit le p_H varier progressivement et régulièrement de l'acide minéral à l'acide arsinique, une addition importante de réactif modifiant peu le p_H. Par contre, pour la plupart des acides étudiés, le passage de la 1re à la 2e acidité de l'acide

arsinique, ainsi d'ailleurs que la saturation de la 2ᵉ acidité, sont marqués par de brusques variations de p_H, circonstance éminemment favorable à un titrage précis. On voit, en outre, que cette

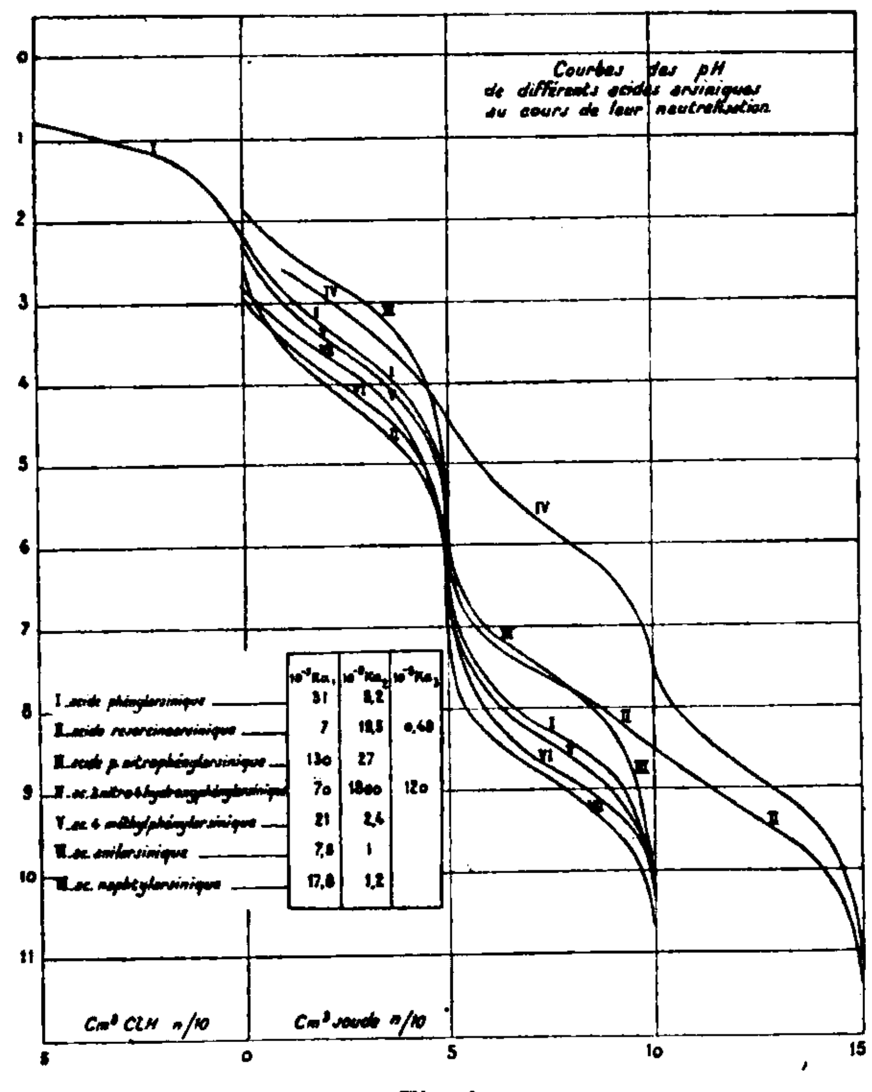


Fig. 4.

variation se fait pour la majorité des acides étudiés, au voisinage de p_H 6,3. Un indicateur ayant sa zone de virage aux environs de p_H 6,3 conviendra évidemment pour titrer une acidité de ces acides arsiniques. Le pourpre de bromocrésol répond entièrement à ces conditions. Sa zone de virage s'étend de 5,2 à 6,8. Son virage, du jaune au bien, est extrêmement net.

Dès lors, si, après avoir mis la combinaison à étudier dans l'eau, on titre à la soude en présence de pourpre de bromocrésol, le volume de soude nécessaire au virage correspondra à l'ensemble : acide minéral + 1 acidité de l'acide arsinique. Rapporté à 1 millimolécule de combinaison, on doit trouver 2 cm³ de soude normale pour les combinaisons du type I, savoir :

1 molécule acide minéral, 1 molécule acide arsinique.

Et 3 cm³ de soude normale pour les combinaisons du type II, savoir :

1 molécule acide minéral, 2 molécules acide arsinique.

Soit autant de cm^3 de soude normale que la combinaison donne d'acides tant minéraux qu'arsiniques en se dissociant au contact de l'eau.

Nous avons fait de nombreux dosages d'essai et nous avons pu constater l'exactitude très grande avec laquelle des prises d'essai de 250 à 400 mg., dissoutes à chaud dans 100 à 150 cm^3 d'eau, se laissent titrer par la soude $n/10$ en présence de cet indicateur.

A titre documentaire voici comment cette méthode permet d'avoir rapidement une idée de la formule de la combinaison préparée : L'action de ClH sur l'acide anilarsinique nous avait fourni une poudre blanche. On pouvait hésiter, pour cette combinaison entre trois formules :

Monochlorhydrate : 1 fonction (ammonium ou arsonium) saturée.

Dichlorhydrate : 2 fonctions (ammonium et arsonium) saturées.

Pour 301 mg. de cette substance on a obtenu le virage avec 28,1 cm^3 de soude 0,105 n, soit $28,1 \times 0,105 = 2,95$ cm^3 de soude n.

Si on avait affaire au monochlorhydrate on devrait trouver 2 acidités. Le poids moléculaire étant 253,5, les mesures précédentes donneraient : $\frac{2,95 \times 253,5}{301} = 2,49$ acidités.

Si on avait affaire à un dichlorhydrate, la théorie permettrait de prévoir 3 acidités. Le poids moléculaire étant 290, les mesures indiqueraient : $\frac{2,95 \times 290}{301} = 2,84$ acidités.

Aucune des formules précédentes donne un résultat satisfaisant. Mais étant donné que le chlorhydrate cristallise en solution aqueuse, il se pourrait qu'il retienne 1 ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation. Le dichlorhydrate, qui se rapproche le plus de la théorie, avec une molécule d'eau de cristallisation aurait un poids moléculaire de 308, correspondant à la formule :

$Cl[H^3N.C^6H^4\ As(OH)^3]Cl,\ H^2O$. On aurait alors : $\frac{2,95 \times 308}{301} = 3,02$ acidités, théorie 3 acidités.

La volumétrie nous a ainsi, en quelques minutes renseigné sur la formule probable de cette combinaison. Les dosages de Cl, la courbe des pertes de poids à 100° ont confirmé ces premiers résultats.

Cette méthode, en plus de sa grande rapidité, a été particulièrement précieuse dans le cas des perchlorates des acides arsiniques pour lesquels les méthodes de dosage ordinaires de ClO^4H présentent de grandes difficultés.

L'étude des courbes de p_H des acides arsiniques a été effectuée au laboratoire de M. René Audubert que je suis heureux de remercier ici pour son extrême obligeance. On a utilisé l'électrode de verre avec amplification par lampe triode, montage décrit par Courtines et Geioso (10). On évite ainsi l'empoisonnement par l'arsenic du Pt de l'électrode à hydrogène. Enfin le domaine d'utilisation est légèrement plus étendu vers les p_H alcalins que celui de l'électrode à quinhydrone.

Les travaux sont poursuivis.

(Laboratoire de Recherches de l'Institut de Chimie de Paris.)

N° 151. — Stabilité du cycle tétrahydrofurfuranique. II. Déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique ; par R. PAUL.

(28.7.1933.)

L'alcool tétrahydrofurfurylique, déshydraté par l'alumine, subit la transposition méthylénique, qui se manifeste par un agrandissement du cycle : au lieu de l'époxy-1.4-pentène-4, on obtient uniquement l'époxy-1.5-pentène-4 ou dihydropyrane. La constitution de ce corps a été établie par sa transformation en époxy-1.5-pentane et en dibromopentane-1.5. Les rendements de ces deux réactions sont assez élevés pour que le dihydropyrane constitue une matière première avantageuse pour la préparation de l'oxyde de pentaméthylène et du dibromopentane-1.5.

Par déshydratation, l'alcool tétrahydrofurfurylique pouvait conduire, théoriquement du moins, à l'époxy-1.4-pentène-4 :

```
CH²——CH²                    CH²——CH²
|      |                    |      |
CH²   CH.CH²OH   -H²O       CH²   C=CH²
  \   /          ——>          \   /
    O                           O
```

Au point de vue pratique, cette réaction eut été intéressante car la méthode utilisée pour obtenir ce composé qui a été décrit dans un précédent mémoire (1), action de ia potasse sur le bromure de tétrahydrofurfuryle, ne donne que de faibles rendements. Mais d'autre part, l'instabilité remarquable de ce corps faisait attendre des isomérisations que l'expérience a vérifiées.

A priori, la déshydratation de l'alcool en milieu acide (au moyen de l'anhydride phosphorique, de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique) ne pouvait guère donner de bons résultats, l'hydrolyse du groupement $-CH.OR=CH^2$ étant très facile (2) et les produits cétoniques résultant aisément condensables : en fait un essai de déshydratation par l'anhydride phosphorique, au sein du xylène, n'a fourni que des produits goudronneux.

Au contraire la déshydratation catalytique sur l'alumine ou la thorine a donné, avec un rendement convenable, non pas l'époxy-1.4-pentène-4, mais un de ses isomères, l'époxy-1.5-pentène-4 ou dihydropyrane :

$$CH^2 \left< \begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ CH^2{-}CH^2 \end{matrix} \right> O$$

Constitution du dihydropyrane. — Elle résulte des essais qui suivent :

A. *Position du lien oxydique.* — Par hydrogénation à froid et au moyen du noir de platine, on fixe une molécule d'hydrogène par

(1) R. Paul, *C. R.*, 1933, t. **196**, p. 1409.
(2) Moureu, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 523.

molécule de composé : le corps saturé ainsi obtenu bout à 88°. Son point d'ébullition et ses autres constantes physiques sont identiques à ceux que Clarke (3) donne pour le tétrahydropyrane.

Soumis à l'action prolongée d'un courant de gaz bromhydrique, ce composé donne un dibromure bouillant à 223-224°, point d'ébullition du dibromopentane-1.5 (4).

Tous ces faits s'accordent avec la formule proposée :

$$CH^2<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH^2.CH^2\end{matrix}>O \xrightarrow{H^2} CH^2<\begin{matrix}CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}>O \xrightarrow{2\,BrH} CH^2<\begin{matrix}CH^2.CH^2Br\\CH^2.CH^2Br\end{matrix}$$

Dans les mêmes conditions l'époxy-3.4-pentène-4 ou l'époxy-1.4-pentène-3 auraient d'abord donné le méthyltétrahydrofurfurane (tétrahydrosylvane) bouillant à 80° (5), puis le dibromopentane-1.4 bouillant, non sans décomposition, vers 200° (6).

$$\begin{matrix}CH^2\text{—}CH^2\\ |\quad\quad |\\ CH^2\quad C{=}CH^2\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}CH^2\text{—}CH\\ |\quad\quad \|\\ CH^2\quad C.CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix} \xrightarrow{H^2}$$

$$\begin{matrix}CH^2\text{—}CH^2\\ |\quad\quad |\\ CH^2\quad CH.CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix} \xrightarrow{2\,BrH} \begin{matrix}CH^2\text{——}CH^2\\ |\quad\quad |\\ CH^2Br\quad CHBr.CH^3\end{matrix}$$

Au surplus on a déterminé la constitution du dibromure en le condensant avec l'aniline : on a obtenu ainsi la N-phénylpipéridine, dont le picrate fond à 144-146° (7) et le chloroplatinate, cristallisant avec deux molécules d'eau, se décompose à 190° sans fondre (8).

Le dibromopentane-1.4 eut conduit à la méthylphénylpyrrolidine donnant un picrate fusible à 107-109° et un chloroplatinate, cristallisant anhydre et fondant à 135° d'après von Braun et 114° d'après Marckwalder (10).

B) *Position de la double liaison.* — L'existence du noyau pyranique établi, on pouvait hésiter entre les deux formules :

$$CH^2<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH^2.CH^2\end{matrix}>O \quad (I) \qquad\qquad CH{\leqslant}\begin{matrix}CH\text{–}CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}>O \quad (II)$$

Divers faits — qui seront développés dans un autre mémoire — font choisir la première de ces formules.

(3) Clarke, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1788-1802.

(4) Merk, D. R. P. 164365 et *Chem. Zentbl.*, 1905, II, p. 1563. — V. Braun, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 3211.

(5) R. Paul, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 1289.

(6) Lipp, *Ber. dtsch. chem. Ges*, 1889, t. 22, p. 2570. — Michiels, *Chem. Zentbl.*, 1912, I, p. 1105.

(7) Von Braun, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, t. 42, p. 4548, note 2.

(8) Von Braun, *Ber. dtsch chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 3212.

(9) Von Braun, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, t. 42, p. 4548.

(10) Marckwalder, *J. prakt. Chem.*, 1907, t. 75, p. 329.

(11) Marshall et Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1891, t. 59, p. 880.

Sous l'action d'une solution décinormale d'acide sulfurique l'hydrolyse du dihydropyrane est complète au bout de quelques jours ; l'huile qui se sépare par addition de carbonate de potassium possède tous les caractères des aldéhydes ; elle réduit notamment la liqueur de Fehling et donne avec le réactif de Schiff une coloration violette intense.

Par addition d'une molécule de brome au dihydropyrane, on obtient un dibromure fumant à l'air et décomposable par l'eau à froid.

De telles réactions, inconcevables dans le cas de la formule Ii, s'accordent parfaitement avec l'existence d'un groupement -CH=CH.OR.

Comparaison du dihydropyrane et de ses isomères.

Il est intéressant de rapprocher les propriétés du dihydropyrane de celles de ses isomères à chaîne furanique, l'époxy-1.4-pentène-4 et l'époxy-1.4-pentène-3 :

$CH^3.(CH^2)^2.C{=}CH^2$ (pont —O— entre les extrémités) Eb. : 82-83° $D^{15}_{15} = 0{,}907$ $n^{15}_D = 1{,}4335$

$CH^2.CH^2CH{=}C.CH^3$ (II) (pont —O—) Eb. : 82° $D_{15} = 0{,}9107$

$CH^3.(CH^2)^2.CH{=}CH$ (pont —O—) Eb. : 86-87° $D^{19}_{15} = 0{,}922$ $n^{19}_D = 1{,}4402$

La stabilité de ces composés varie en sens inverse de leur volume moléculaire à l'état liquide :

L'époxy-1.4-pentène-4 réagit presque instantanément sur l'eau acidulée pour donner l'alcool acétopropylique.

L'époxy-1.4-pentène-3 donne également le même alcool cétonique mais plus lentement.

Quant au dihydropyrane son hydrolyse demande plusieurs jours.

Remarques sur la transposition observée.

Si l'on admet que le premier terme de la déshydratation est l'époxypentène, la transposition observée :

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH.CH^2OH \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \xrightarrow{-H^2O} \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH{=}CH \\ \diagdown O \text{———}| \end{matrix}$$

appartient au type de ce qu'on peut appeler la transposition méthylénique :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH.CH^2OH \xrightarrow{-H^2O} R.CH{=}CH.R'$$

On en connaît de nombreux exemples ; notamment les déshydratations des alcools suivants :

Isobutanol (12)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>CH.CH^2OH \rightarrow CH^3.CH{=}CH.CH^3\,(33\,0/0) \text{ et } \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>C{=}CH^2\,(66\,0/0)$$

Phénylalcoyléthanols (13)

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \end{matrix}\!>CH.CH^2OH \rightarrow C^6H^5.CH{=}CH.R \text{ (principal produit)}$$

Diaryléthanols (13)

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!>CH.CH^2OH \rightarrow C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5 \text{ (seul isolable)}$$

Cyclobutylméthanol (14) $CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\!>\!CH.CH\,OH \rightarrow CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2.CH \\ \| \\ CH^2.CH \end{matrix}$

D'après les travaux de Mme Ramart et de Mlle Amagat il semble que cette transposition soit d'autant plus facile que les radicaux R et R' sont plus négatifs ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que dans la déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique on n'ait pu mettre en évidence le produit « normal ».

A un autre point de vue, on peut rappeler ainsi que l'a fait M. Prévost, qu'en général les transpositions sont exothermiques ; dans le cas présent il est hors de doute que la réserve d'énergie de l'époxy-1.4-pentène-4 bien supérieure à celle du dihydropyrane, soit la cause de cette migration.

Il serait d'ailleurs autrement intéressant de savoir à quoi rapporter cette différence de stabilité ; c'est dans ce but que l'étude du dihydropyrane est poursuivie.

Partie expérimentale.

Déshydratations de l'époxy-1.4-pentanol-5. *Epoxy-1.5-pentène-4 (dihydropyrane)* : C^5H^8O.

$$CH^2\!<\!\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH^2.CH^2 \end{matrix}\!>\!O$$

Le catalyseur employé était obtenu en chauffant trois ou quatre heures à 380° l'alumine hydratée du commerce.

Le tube renfermant le catalyseur (70 cm de longueur environ) est chauffé à 370-380°, et l'alcool est introduit goutte à goutte à raison de 0,5 molécule par heure. L'extrémité du tube est munie d'un bon réfrigérant relié à un flacon portant un tube à dégagement : ceci pour permettre d'apprécier le dégagement gazeux.

(12) Senderens, *Ann. Chimie* (8), 1912, t. 25, p. 497. — Le Bel et Greene *Bull. Soc. Chim.* (2), 1881, t. 35, p. 438. — Ipatiew, *J. Soc. Chim. Russe*, 1903, t. 35, p. 577.

(13) Ramart et Amagat, *Ann. Chimie*, (10), 1927, t. 8, p. 263.

(14) Dojarenko, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 1536.

Le liquide verdâtre qui se condense est séparé en deux couches; on sature le tout de carbonate de potassium sec et on décante la couche supérieure; celle-ci est ensuite séchée à fond sur le carbonate de potassium, puis rectifiée. Jusqu'à 100°, la distillation est effectuée sous pression normale et au delà dans le vide.

Avant une seconde rectification, les fractions passant au-dessous de 100° sont séchées à nouveau sur le carbonate de potassium d'abord, puis sur le sodium.

On obtient finalement à partir d'une molécule d'alcool :

30 g. de dihydropyrane passant de 84 à 87° ;

16 g. d'alcool inaltéré de 74 à 78° sous 16 mm.;

5 g. d'un composé non étudié bouillant à 120-125° sous 18 mm.

Il se dégage en outre 1500 cm³ de gaz et il se forme des goudrons qui détruisent assez rapidement l'activité du catalyseur.

En vue de l'analyse et de la détermination des constantes, le dihydropyrane a été redistillé après addition de quelques gouttes de phénylhydrazine pour le débarrasser des produits aldéhydiques; le distillat séché sur le sodium et rectifié donne un produit à peu près pur bouillant à 86-87°.

$D_{15}^{19} = 0,922$, $n_D^{19} = 1,4402$, R.M. trouvée $= 24,02$ R.M. calc. $= 24,26$

Analyse. — Subst., 0,1814 g.; H^2O, 0,1614 g.; CO^2, 0,4766 g. — Trouvé : C 0/0, 71,65; H 0/0, 9,88. — Calculé pour C^5H^8O : C 0/0, 71,42; H 0/0, 9,52.

Le rendement de l'opération est de 44 0/0.

C'est un liquide incolore, mobile et d'odeur très pénétrante. Il fixe le brome en solution chloroformique pour donner un dibromure bouillant à 103-105° et décomposable par l'eau à froid.

D'autres essais effectués avec la thorine commerciale comme catalyseur n'ont pas donné des résultats sensiblement supérieurs à ceux que l'on obtient avec l'alumine.

Hydrogénation du dihydropyrane.
Epoxy-1.5-pentane : $C^5H^{10}O$.

$$CH^2 \begin{matrix} \diagup CH^2.CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2.CH^2 \diagup \end{matrix} O$$

22 g. de dihydropyrane agités dans une atmosphère d'hydrogène en présence de 1 g de noir de platine ont fixé en deux heures 5750 cm³ de gaz au lieu de 5866 cm³ exigés par la théorie.

Le liquide filtré sur un entonnoir de verre poreux se scinde par rectification en deux fractions passant respectivement de 86 à 90° et de 136 à 139° sous pression normale.

Fraction 86-90°. — Séchée sur le sodium et rectifiée elle donne environ 16 g. d'oxyde de pentaméthylène bouillant à 88-89° sous 766 mm. Le rendement atteint 72 0/0.

$D_{15}^{17} = 0,884$, n_D^{17} 1,42215, R. M. trouvée $= 24,72$ R. M. calc. $= 24,73$

Analyse. — Subst., 0,1653 g.; H^2O, 0,1777 g.; CO^2, 0,4232 g. — Trouvé : H 0/0, 11,94; C 0/0, 69,81. — Calculé pour $C^5H^{10}O$: H 0/0, 11,62; C 0/0, 69,76.

L'oxyde de pentaméthylène avait été déjà obtenu à l'état pur par Clarke (3) en hydrolysant le dibromopentane-1.5 en présence d'oxyde de zinc à 150°. Les constantes indiquées par le chimiste anglais sont voisines de celles qui viennent d'être mentionnées :

$$D_4^{15} = 0,885, \qquad \text{Eb. : } 88° \text{ sous } 760 \text{ mm.}$$

Fraction 136-139°. — Douée d'une odeur amylique très nette. elle donne par chauffage avec l'acétate de potassium et l'acide sulfurique l'odeur caractéristique d'acétate d'amyle.

1 g. de cette fraction chauffée en tube scellé avec 1,3 g. d'isocyanate de phényle, a donné une uréthane, qui après cristallisation dans l'éther de pétrole léger, fond à 46° : c'est bien le point de fusion indiqué par Blaise et Picard pour l'uréthane de l'alcool amylique normal (15).

La formation d'alcool amylique dans cette réaction n'a rien de surprenant : l'ouverture du lien oxydique par hydrogénation catalytique des composés non saturés à fonction éther-oxyde :

$$ROR' + H^2 \longrightarrow RH + R'OH$$

a été observée pour la première fois par M. Lespieau (16) ; depuis elle a été rencontrée dans un assez grand nombre de cas (17) et elle semble de règle lorsque l'éther éthylénique est du type vinylique -CH=CH.OR.

Passage du dihydropyrane aux dérivés du pentanediol-1.5.
Dibromopentane-1.5 : $C^5H^{10}Br^2$.

Ces essais qui ont été faits surtout pour établir la constitution du dihydropyrane ont permis de mettre au point une méthode assez commode de préparation du dibromopentane.

22 g. de dihydropyrane ont été hydrogénés comme précédemment ; le noir de platine est lavé à l'acide acétique et l'acide de lavage joint au produit brut de l'hydrogénation.

La solution acétique de tétrahydropyrane ainsi obtenue est soumise à l'action d'un lent courant d'acide bromhydrique gazeux, à froid d'abord, puis à 110° jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé.

On traite ensuite par l'eau et sature les acides par le bicarbonate de sodium ; la couche insoluble est décantée, séchée et rectifiée.

On recueille environ 40 g. de liquide entre 102 et 105° sous 18 mm. ce qui porte le rendement, compté à partir du dihydropyrane, à 65 0/0.

Séché sur l'anhydride phosphorique, le dibromure bout à 106° sous 17 mm. et 223-224° sous 758 mm. (corr.).

Ses constantes sont en bon accord avec celles que l'on rencontre dans la littérature chimique :

(15) Blaise et Picard, *Ann. Chimie*, (8), 1912, t. **25**, p. 261.

(16) Lespieau, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1761.

(17) Kauffman et Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 3029. — Pierce et Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 1098. — Komatsu et Masumoto, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1930, t. **5**, p. **241**.

$D_{15}^{15} = 1,703$, $n_D^{16} = 1,5134$. R. M. trouvée $= 40,64$, R. M. calc. $= 40,82$

Phényl-N-pipéridine. — 46 g. de dibromure et 56 g. d'aniline dissous dans leur volume d'alcool absolu ont été chauffés quatre heures au B.-M. bouillant. L'alcool chassé, on traite par une solution de soude concentrée et l'huile insoluble qui se sépare est recueillie sur de la soude en plaques.

Par rectification on isole, outre l'aniline, une huile parfaitement incolore, d'odeur aromatique et bouillant à 132-133° sous 18 mm. et 257-258° sous 760 mm.

Sa densité et son indice de réfraction sont :

$D_{20}^{19} = 1,001$, $n^{19} = 1,5619$ R. M. trouvée $= 52,15$ R. M. calc. $= 51,14$

indique une exaltation moléculaire de 1,01 ; c'est à peu de choses près la même valeur que dans le cas de l'aniline (18).

Refroidie dans la glace la phényl-N-pipéridine se prend en houppes cristallines tondant à 3-4°.

Picrate de phénylpipéridine. — A une solution alcoolique chaude de 4,6 g. d'acide picrique on ajoute 3,2 g. de phénylpipéridine. Il se dépose au bout de peu de temps des cristaux jaune clair fusibles à 144-146° (proj.).

Analyse. — (Kjeldahl-Joldbauer). Subst., 0,2313 g. ; SO^4H^2 $n/10$, 23,6 cm³ ; — Trouvé : N 0/0, 14,28. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O^7N^4$: N 0/0, 14,32.

Chloroplatinate de phénylpipéridine. — Une solution de chlorhydrate de phénylpipéridine mélangée à la quantité équivalente d'acide chloroplatinique laisse déposer des cristaux jaune d'or que l'on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Au tube capillaire, ils noircissent vers 186° et sont entièrement décomposés, sans fondre, à 190°.

L'analyse montre qu'il s'agit d'un sel cristallisant avec deux molécules d'eau.

Analyse. — I. Subst., 0,2895 g. ; Pt, 0,0729 g. — Trouvé : Pt 0/0, 25,18. — II. Subst., 0,1409 g. ; Pt, 0,0358 g. — Trouvé : Pt 0/0, 25,40. — Calculé pour $C^{22}H^{30}N^2.PtCl^6H^2.2H^2O$: Pt 0/0, 25,39.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 152. — Action des iodures alcalins sur les éthers-sels maloniques; par M. WEIZMANN et J. EDLITZ.

(4.8.1933.)

Ayant eu besoin pour diverses recherches de dérivés iodés des éthers-sels maloniques, nous avons essayé d'obtenir ces corps par action des iodures de sodium et de potassium sur les dérivés bromés correspondants d'après la réaction.

(18) EISENLOHR, *Z. phys. Chem.*, 1911, t. 79, p. 129.

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ CBr^2 \\ | \\ COOR \end{array} + 2IM \rightarrow \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CI^2 \\ | \\ COOR \end{array} + 2BrM \quad (A)$$

M = sodium ou potassium.

En réalité quand on opère le mélange des solutions on remarque une forte coloration brunâtre due à une libération d'iode et, en solution acétonique, il se forme un précipité de bromure de sodium.

Bischoff (1) a montré que, dans plusieurs cas, l'action des molécules contenant un métal alcalin sur les éthers halogénés maloniques conduit non pas aux molécules simples attendues mais à des composés plus complexes, éthers tétra ou hexacarboniques. Il en est de même dans le cas présent et les résultats observés s'expliquent par les équations suivantes :

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOR \end{array} + IM \rightarrow \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH \\ | \\ COOR \end{array} \!\!-\!\!-\!\! \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH \\ | \\ COOR \end{array} + BrM + I \quad (B_1)$$

ou

$$\begin{array}{c} COOR \\ | \\ CBr^2 \\ | \\ COOR \end{array} + 2IM \rightarrow \begin{array}{c} COOR \\ | \\ C \\ | \\ COOR \end{array} \!\!=\!\! \begin{array}{c} COOR \\ | \\ C \\ | \\ COOR \end{array} + 2BrM + I^2 \quad (B_2)$$

Cette hypothèse a été vérifiée en isolant les acides tétracarboniques formés par évaporation à sec, lavage du résidu à l'eau bouillante pour enlever les sels minéraux, saponification et recristallisation. Les points de fusion et les titrages coïncident avec les valeurs théoriques.

Une série d'expériences dans cet ordre d'idées nous a amenés à une conclusion curieuse : en réalité les deux réactions (A) et (B) ont lieu simultanément comme permet de le constater le titrage de l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium. De plus on constate que l'importance relative des deux réactions varie beaucoup avec la composition du mélange réactionnel, trois facteurs la conditionnent : le solvant, l'iodure alcalin utilisé (sodium ou potassium), le reste qui éthérifie les carboxyles maloniques. Par ailleurs on remarque que, toutes choses égales d'ailleurs, elle n'est pas la même avec les dérivés dibromés qu'avec les dérivés monobromés.

Le tableau suivant résume nos observations : nous y indiquons la quantité d'iode libérée exprimée en pourcentage de la quantité calculée d'après les équations (B_1) ou (B_2).

	INa dans l'acétone	INa dans l'alcool	IK dans l'alcool
Ether diméthylique monobromé....	67,8	24,0	9,9
— diéthylique —	53,5	15,4	11,3
— diméthylique dibromé	100	90	62
— diéthylique —	72,6	31,1	65

(1) BISCHOFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **29**, p. 1276-1280.

L'iode non libéré forme des dérivés iodés de l'acide malonique. Ces dérivés sauf l'éther diméthylique diiodé sont des huiles visqueuses et nous n'avons jamais pu les isoler purs à cause de la facilité avec laquelle ils se décomposent.

L'éther diméthylique diiodé déjà connu est obtenu à l'état de cristaux jaunâtres avec un rendement de 40 0/0.

(Université hébraïque de Jérusalem.)

N° 153. — Préparation des 9.10-dialcoylanthracènes; par MM. G. HUGEL et M. LERER.

(5.8.1933.)

Les 9.10-dialcoylanthracènes se préparent a partir des 9.10-dialcoyl-dihydroanthracènes par déshydrogénation avec de la quinone. La quinone est réduite en quinhydrone.

Par action des halogénures d'alcoyles sur le composé disodé de l'anthracène, on obtient à côté du dihydrodialcoylanthracène des quantités presque insignifiantes de dialcoylanthracène. (1) Nous avons été surpris de la grande différence entre les propriétés physiques des composés I et II qui ne se distinguent pourtant que par deux atomes d'hydrogène.

(I) H R / H R — (II) R / R

Les dérivés anthracéniques vrais sont solides, bien cristallisés et ont un point de fusion élevé. Les composés dialcoyl-anthracéniques par contre sont liquides et résistent à tout effort de cristallisation.

Afin de pouvoir être assuré de la pureté de ces substances, nous avons décidé de préparer les dihydrodialcoylanthracènes à partir des dialcoylanthracènes que l'on peut facilement purifier par cristallisation. Les dialcoylanthracènes additionnent deux atomes de sodium ; il suffit de traiter ce composé disodé avec de l'eau pour obtenir quantitativement le dihydrodialcoylanthracène.

Mode opératoire. — On introduit dans un ballon de 500 cm^3 10 g. de sodium en poudre. 200 cm^3 d'éther anhydre et 20 g. de diisoamylanthracène. L'air du ballon est chassé par un courant d'azote, on bouche le ballon et l'abandonne pendant 48 heures sur une secoueuse. Le composé est décomposé à l'alcool. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée et distillée. Le diisoamyldihydroanthra-

(1) Hugel et Lerer, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 246.

cène correspond dans toutes ses propriétés à celui obtenu directement.

Les dialcoylanthracènes dont nous avions besoin pour cette opération se laissent obtenir en partant des composés dihydroanthracéniques par déshydrogénation au moyen de la quinone. Cette réaction donne également de bons rendements (60 à 80 0/0); la quinone est réduite en quinhydrone.

Avant de penser à la quinone, nous avions essayé de déshydrogéner sur du platine actif. Cette opération n'a pas donné satisfaction parce que la meilleure température de déshydrogénation (environ 300°) tombe déjà en dehors du domaine de stabilité de ces hydrocarbures. Vers 300° les groupes alcoyles sont éliminés et il se forme du dihydroanthracène.

Déshydrogénation au moyen de la quinone. — Dans un ballon muni d'une tige ascendante rodée, on introduit 10 g. de dihydrodiisoamylanthracène, 100 cm^3 de xylène et deux molécules de quinone par molécule d'hydrocarbure (6,5 g.). On chauffe 2 heures à ébullition. Le xylène prend peu à peu une coloration brun foncé et il apparaît des cristaux vert métallique de quinhydrone. Par refroidissement la quantité de quinhydrone « qui cristallise » augmente beaucoup. Il s'ajoute quelquefois des cristaux du dérivé anthracénique. On sépare les cristaux par filtration et élimine la quinhydrone sur le filtre par lavage à l'eau chaude.

La solution xylénique filtrée est distillée et la quinone non transformée ainsi que la quinhydrone restée en solution sont chassées par sublimation. Le résidu est cristallisé dans l'alcool.

Cette opération a été réussie également avec le diéthyldihydroanthracène et le di-*n*-butyldihydroanthracène.

Diéthylanthracène..........	F.	145,5°
Di-*n*-butylanthracène......	F.	105-106°
Di-isobutylanthracène......	F.	132-133°
Di-isoamylanthracène......	F.	134,5-135°

N° 154. — Synthèse des 9.10-tétraalcoyldihydroanthracènes;

par MM. G. HUGEL et M. LERER.

(5.8.1933.)

Les 9.10-dialcoylanthracènes additionnent du sodium comme l'anthracène lui-même. Ces composés sodés, mis en réaction avec des halogénures d'alcoyles, permettent l'obtention de tétra-alcoyl-dihydroanthracènes.

Les 9.10-tétraalcoyldihydroanthracènes sont des hydrocarbures de la formule constitutionnelle :

R R

(I)

Ils dérivent du dihydroanthracène eu remplaçant les 4 hydrogènes en 9.10 par des restes alcoyles. On les obtient à partir des 9.10-dialcoylanthracènes. Les 9.10-dialcoyianthracènes (II) additionnent en effet du sodium avec la même facilité que l'anthracène lui-même.

R R Na

2 Na

R (II) R Na (III)

En faisant réagir sur le composé organosodique III des halogénures d'alcoyies d'après la méthode que nous avons publié il y a quelque temps (1), les 9.10-tétraalcoyldihydroanthracènes se préparent avec des rendements presque quantitatifs.

Nous avons préparé ainsi le 9.10-tétra-isoamyl-dihydroanthracène, le 9.10-tétra-isobutylanthracène et le 9.10-di-*n*-butyldiisopropylanthracène.

Ce sont des carbures qui ont un très grand pouvoir de cristallisation, ils sont incolores, l'acide sulfurique ne les attaque pas à froid, à chaud ils sont apparemment sulfonés.

Préparation du tétraisoamyldihydroanthracène. — 50 g. de diisoamylanthracène sont mis en suspension dans 300 cm^3 d'éther anhydre et on ajoute 1,5 à 2 fois la quantité théorique de sodium en poudre. On abandonne dans un ballon hermétiquement clos pendant 24 h. sur la secoueuse. L'éther se colore d'abord en vert pour passer au bleu et finalement au rouge violacé.

Le ballon est adapté ensuite à un réfrigérant ascendaut, à travers lequel on laisse goutter la quantité théorique (par rapport au sodium) de chlorure d'isoamyle (2). La réaction est exothermique et doit être modérée par refroidissement du ballon à l'eau. Le contenu du ballon se décolore. On laisse reposer duraut la nuit et on chauffe encore le lendemain au bain-marie pendant 8 heures. Le sodium qui n'a pas réagi est décomposé maintenant à l'eau acidulée. Les deux couches sont séparées, on chasse l'éther et sèche par chauffage dans le vide à 150°.

Le résidu solide est cristallisé dans l'alcool absolu d'abord, dans le benzène ensuite. Point de fusion : 168-170°.

(1) Hugel et Lerer, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 246.

(2) Voir la description détaillée de l'appareillage utilisé dans la thèse de M. Lerer. *Ann. Off. nat. combust. liquides*, 1933, p. 681. Le travail dans un courant de gaz inerte n'est pas indispensable.

Subst., 0,0944 g. ; CO^2, 0,3046 g. ; H^2O, 0,0978 g. — Trouvé : C 0/0, 88,03 ; H 0/0, 11,50. — Calculé pour $C^{24}H^{30}$: C 0/0, 88,72 ; H 0/0, 11, 28.

Le tétraisobutyldihydroanthracène se prépare d'une manière tout à fait analogue. Son point de fusion est de 175° (3).

Le di-*n*-butyl-di-isopropyldihydroanthracène cristallise moins bien. Toutefois il n'a pas été possible de trouver des indices de l'existence d'isomères *cis* et *trans*. Point de fusion : 131-133°.

N° 155. — Étude sur l'hydrogénation de l'anthracène, essai d'hydrogénation de tétraalcoyldihydroanthracènes; par Mlle Euterpe MARTIN et M. G. HUGEL.

(5.8.1933.)

Le 9.10-tétra isobutyl-dihydro-anthracène est réfractaire à toute hydrogénation en présence de catalyseurs au platine ou au nickel, même sous pression d'hydrogène très élevée, et à des températures qui ont été étudiées depuis 20° jusqu'à 220°.

De même il ne réagit pas non plus avec le brome, soit en solution de tétrachlorure de carbone, soit avec les vapeurs de brome dans l'obscurité.

Schroeter (1) a démontré que l'hydrogénation de l'anthracène en présence de nickel passe par les phases successives : anthracène ⟶ 9.10-dihydroanthracène ⟶ 1.2.3.4-tétrahydroanthracène ⟶ 1.2.3.4.5.6.7.8-octohydroanthracène.

L'un de nous (2) a prouvé que le même schéma s'applique à l'hydrogénation de l'anthracène en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur.

Récemment MM. Fries et Schilling (3) ont émis des doutes sur le mécanisme de la réaction tel que Schroeter l'a établi.

Ils se basent sur les faits suivants :

L'hydrogénation de l'anthracène jusqu'à l'octohydrure est continue. Le mésodihydroanthracène est hydrogéné beaucoup plus lentement que l'anthracène et que le tétrahydroauthracène. En fixant une molécule d'hydrogène sur une molécule d'anthracène, il n'y a que la douzième partie qui est transformée en dihydroanthacène. La moitié de l'anthracène reste inaltérée et le restant donne principalement du tétrahydrure.

Ces faits ne se laissent expliquer d'après les auteurs qu'en admettant que l'hydrogénation de l'anthracène ne passe que très partiellement par le dihydrure ; la majeure partie de l'anthracène donne de suite du tétrahydroanthracène. Le dihydroanthracène permet d'isoler de l'anthracène par hydrogénation ultérieure. L'hydrogéna-

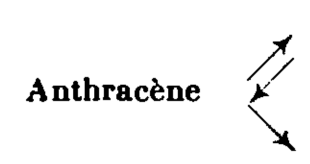
(3) Nous remercions Mlle MARTIN d'avoir bien voulu faire la synthèse de ce composé.

(1) SCHROETER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 2003.

(2) G. HUGEL, 8e Congrès de Chimie Industrielle, 1928.

(3) MM. FRIESS et SCHILLING, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 1494.

tion du dihydroanthracène se fait donc par l'intermédiaire de l'anthracène qui se forme par déshydrogénation. D'après Fries, le schéma suivant serait à substituer à celui de Schroeter :



9.10-dihydro-anthracène

tétrahydroanthracène-1.2.3.4

Nous avons étudié l'hydrogénation des dérivés alcoylés de l'anthracène : 9.10-dialcoylanthracène et 9.10-tétraalcoyldihydroanthracène.

Mais les expériences d'hydrogénation de ces dérivés, quel qu'en soit le résultat, ne permettent pas encore de décider dans un sens ou dans l'autre.

Le 9.10-tétraisobutyldihydroanthracène (4) s'est montré réfractaire à tout essai d'hydrogénation. Voici comment nous opérions.

Dans un petit autoclave d'un demi-litre, on introduit 20 g. de naphtalène chimiquement pur et 3 g. de noir de platine préparé d'après Loew.

L'hydrogénation du naphtalène en décaline se fait très rapidement à 100-120° sous une pression de 100 kg.

L'hydrogénation terminée, on laisse refroidir, lâche la pression et on introduit maintenant 20 g. de tétraisobutyldihydroanthracène. On rétablit la pression d'hydrogène (à 100 kg.) et l'on constate qu'il n'y a aucune absorption d'hydrogène entre la température ambiante et 220°. Le chauffage est interrompu et on introduit 20 g. de naphtalène pour se rendre compte si le catalyseur est actif. L'absorption d'hydrogène se rétablit à 100-120°. L'analyse des produits de la réaction permet d'affirmer que le tétraisobutyldihydroanthracène est resté inaltéré puisqu'on le récupère intégralement.

Le même essai a été répété avec un nouveau catalyseur au platine et avec du nickel particulièrement actif préparé d'après Murray Raney (5) par traitement d'un alliage nickel-aluminium avec de la sonde caustique.

Les résultats ont été également négatifs.

Le dihydrodiisobutylanthracène par contre absorbe au contact de ce catalyseur au nickel rapidement 6 atomes d'hydrogène à la température de 160-188°.

Comme produit essentiel de la réaction, on isole par distillation fractionnée dans le vide cathodique un produit cristallisé et qui est d'après l'analyse très vraisemblablement du décahydrodiisobutylanthracène.

Le dihydrodiisobutylanthracène est préparé d'après Hugel et Lerer (6). Sa densité est d_4^{20} 0,9902. Sa viscosité (en poises) est à 22,3° = 43,67 ; à 36,2° = 5,24 ; à 54,5° = 0,7649 et à 66,2° = 0,3168.

(4) Voir la communication précédente : HUGEL et LERER, synthèse de 9.10-tétraalcoyldihydroanthracène.

(5) MURRAY RANEY U. S. P. 1620. 190 ; voir aussi COVERT et ATKINS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 4117.

(6) HUGEL et LERER, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 246.

Le décahydrodiisobutylanthracène a comme point de fusion 86-87°.

Analyse. Subst. 0,0927 g.; CO^2, 0,2984 g.; H^2O, 0,1028 g. — Trouvé C 0/0, 87,81; H 0/0, 12,32. — Calculé pour $C^{22}H^{36}$, C 0/0, 88,00, H 0/0, 12,0.

L'hydrogénation du noyau anthracénique devient donc difficile quand les quatre positions en 9.10 sont bloquées par des alcoyles. D'après Schroeter ce résultat était à prévoir parce qu'une fixation d'hydrogène ne peut plus avoir lieu en 9.10. Mais aussi d'après Friess ce fait se laisse facilement interpréter parce que les 9.10-tétraalcoylanthracènes ne permettent pas de revenir à la structure anthracénique vraie. La différence fondamentale dans les deux conceptions est celle-ci que Schroeter attribue aux positions 9.10 une activité spéciale qui fait de ces deux positions pour ainsi dire la porte d'entrée de l'anthracène : tandis que d'après Friess la formation de dihydroanthracène 9.10 est une impasse d'où la réaction doit revenir en arrière si elle veut progresser.

Les tétraalcoyldihydroanthracènes donnent cependant une contribution intéressante qui fait pencher la balance en faveur de la conception de Schroeter.

D'après des essais en cours il semble bien que la réactivité du noyau anthracénique est liée à celle des positions 9 et 10. De tous les composés anthracéniques étudiés : anthracène, di-, tétra-, octo-, décahydroanthracène, dihydrodiisobutylanthracène, 9.10-diisobutylanthracène et tétraisobutyldihydroanthracène, ce dernier est le seul qui ne réagisse pas avec le brome en solution de tétrachlorure de carbone, ou avec les vapeurs de brome (dans l'obscurité).

Tout se passe donc comme si les positions 9 et 10 donnent accès à la molécule d'accord avec ce que l'on sait sur la réactivité de l'anthracène et avec la conception de Schroeter.

N° 156. — Alcoylation du phénanthrène;

par MM. G. HUGEL et M. LERER.

(5.8.1933.)

Par action du chlorure d'isobutyle sur le dérivé sodé du phénanthrène, on obtient, avec de mauvais rendements, il est vrai, un composé dialcoylé du phénanthrène.

D'après Schlenk (1) le phénanthrène additionne un atome de sodium en même temps que deux molécules organosodiques s'unissent pour donner un dérivé de diphénanthryle (I).

(1) W. SCHLENK et BERGMANN, *Lieb. Ann. Chem.*, 1928, t. 463, p. 1.

Par contre le lithium s'additionne au phénanthrène, 2 atomes par molécule, dans la position 1.4 (II).

Comme troisième produit on peut envisager encore l'existence du 9.10-dihydrophénanthrène disodé (III) qui apparaît éventuellement comme intermédiaire dans la formation du diphénanthryle I.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action d'halogénures d'alcoyles sur le composé sodé du phénanthrène. S'il faut lui attribuer la formule I, il en résulte un 9.9'.10.10'-tétrahydro-diphénanthryl-9'.9'-dialcoyl-10.10' (formule IV).

Des formes II et III dérivent par contre des dihydrodialcoylphénanthrènes qui doivent être facilement séparés par distillation fractionnée du composé IV qui a presque le poids moléculaire double.

La forme III ne devrait pas donner des dérivés alcoylés du phénanthrène parce que les deux atomes de sodium se trouvent en position ortho, et d'après l'observation de Schlenk et de ses collaborateurs les dérivés organo-sodés en ortho régénèrent le carbure par action d'halogénures d'alcoyles.

En partant de 400 g. de phénanthrène chimiquement pur, nous en avons régénéré 350 g. par action du chlorure d'isobutyle sur son dérivé sodé. On n'a obtenu que 40 g. d'un liquide huileux qui présente tous les caractères d'un dihydrodialcoylphénanthrène. On n'a pas trouvé trace d'un dérivé du diphénanthryle.

Par conséquent il nous paraît peu vraisemblable que le dérivé sodé du phénanthrène réponde à la formule I qui n'aurait pas pu régénérer du phénanthrène. Mais il est possible que ce dérivé sodé soit un mélange des formes II et III, la forme III régénérant le phénanthrène, existerait d'une façon prépondérante, la forme II donnant naissance au 1.4-dihydrodiisobutylphénanthrène.

L'oxydation de ce composé ne nous a pas permis de tirer des conclusions sur sa constitution.

Mode opératoire. — On introduit dans un ballon de 3 litres, 1500 cm³ d'éther anhydre, 120 g. de sodium en poudre et 400 g. de

phénanthrène. Le ballon, bien bouché, est mis sur une secoueuse pendant trois jours ; la formation du composé sodé ne s'amorce qu'après une à deux heures. Le contenu du ballon prend finalement une coloration rouge brique.

Ce dérivé sodé est ensuite traité goutte par goutte avec du chlorure d'isobutyle (quantité théorique par rapport au sodium). On abandonne une nuit, décompose les derniers restes de sodium avec de l'alcool. Il y a une grande quantité de cristaux qui emplissent le liquide ; c'est du phénanthrène presque pur. On filtre. Dans le filtrat on chasse le solvant. Le résidu est cristallisé dans de l'alcool. Le dihydrodiisobutylphénanthrène reste dans les solutions-mères. Le phénanthrène filtré est également cristallisé de l'alcool. Dans les solutions-mères de cette cristallisation se trouve également encore un peu du dérivé alcoylé.

Le dihydrodiisobutylphénanthrène brut est fractionné dans un vide poussé (0,02 mm.). Il passe d'abord encore un peu de phénanthrène, puis un liquide (P. Eb. 120-140°) assez fluide, et enfin, vers 170°, le composé cherché. La fraction 160-180° a été redistillée encore une fois, on a recueilli ce qui passe au-dessus de 170°. La fraction 120-140° représente un dérivé monoalcoylé du dihydrophénanthrène.

Caractères du dihydrodiisobutylphénanthrène. Liquide très visqueux, miscible en toute proportion au benzène et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0,1294 g. : CO^2, 0,4282 g. ; H^2O, 0,1154 g. — Trouvé : C 0/0, 90,28 ; H 0/0, 9,90. — Calculé pour $C^{22}H^{28}$: C 0/0, 90,41 ; H 0/0, 9,59. — Densité d_4^{23} : 0,9805 g. *. — P. M. (du benzène) Calculé 292. — Trouvé 307. — Viscosité (poise) 19,5°, 101,09 ; 35,8°, 9,96 ; 50,5°, 2,00 ; 66°, 0,63.

N° 157. — Le chromate de manganèse par M. H. WUNSCHENDORFF et Mme P. VALIER.

Par double décomposition entre deux solutions saturées de chromate de potassium et de chlorure manganeux on a pu obtenir un mélange de bichromate manganeux et de manganite de chrome. L'action de l'eau bouillante a permis de séparer le bichromate manganeux et de l'obtenir cristallisé, le manganite de chrome demeurant insoluble.

L'existence des chromates de manganèse a été signalée par Gröger (1), Breinl et Klaudy (2), Parravano et Pasta (3), Briggs (4), qui ont obtenus des sels dont la composition varie entre CrO^3, $2MnO$, nH^2O et $2Cr^2O^3$, $3MnO$, nH^2O. Ephraïm, dans son traité de *Chimie inorganique* (éd. 1929), considère la préparation de ces chromates de manganèse comme très difficile, sinon impossible.

Lorsqu'on traite, à la température du laboratoire une solution

(*) La densité correspond plutôt à un dérivé tétra ou même hexahydrogéné du phénanthrène.

(1) Gröger, *Z. anorg. Chem.*, 1905, t. **44**, p. 453 ; 1910, t. **66**, p. 7.

(2) Breinl et Klaudy, *Mitt. technol. Gewerbemuseum Wien*, 1887, p. 55.

(3) Parravana et Pasto, *Gazz. Chim. Ital.*, (2), 1907, t. **37**, p. 252.

(4) Briggs, *Z. anorg. Chem*, 1908 t. **52**, p. 246.

Cette même solution aqueuse, débarrassée du chrome par le chlorure de baryum en présence d'un excès d'acétate de sodium, est traitée par le sulfure d'ammonium. Il se forme immédiatement un précipité rose chair abondant. On le dissout dans l'acide chlorhydrique $2n$ et on obtient une solution sur laquelle on peut faire toutes les réactions du cation manganèse. Le sel préparé est donc un chromate de manganèse.

Nous avons déterminé la composition centésimale du produit. Le chromate a été dosé sous la forme de chromate de baryum : la précipitation a été faite par de l'acétate de baryum en présence d'un excès d'acétate de sodium. Dans le filtrat, on a précipité le manganèse sous la forme de sulfure de manganèse que l'on a calciné et transformé en Mn^3O^4.

L'analyse nous a fourni les résultats suivants :

I. Subst., 0,6481 g.; CrO^4Ba, 1,6905 g.; Cr, 0,2487 g.; Cr 0/0, 38,37; Mn^3O^4, 0,1825 g.; Mn, 0,1314 g.; Mn 0/0, 20,27. — II. Subst., 0,5250 g.; CrO^4Ba, 1,3695 g.; Cr, 0,2015 g.; Cr 0/0, 38,38; Mn^3O^4, 0,1474 g.; Mn, 0,1063 g.; Mn 0/0, 20,24. — III. Subst., 0,7012 g.; CrO^4Ba, 1,8285 g.; Cr, 0,2690 g.; Cr 0/0, 38,36; Mn^3O^4, 0,1973 g.; Mn, 0,1421 g.; Mn 0/0, 20,26. — Calculé pour Cr^2O^7Mn : Cr 0/0, 38,39; O 0/0, 41,34; Mn 0/0, 20,26.

Les résultats sont concordants ; les cristaux prismatiques rouge rubis sont donc constitués par un dichromate de manganèse de formule Cr^2O^7Mn.

Les solutions aqueuses de ce sel se troublent à l'air, elles deviennent brunâtres ; il y a séparation lente d'un précipité brun ; filtrées, elles présentent une teinte plus rouge. Dans ces solutions, l'alcool détermine un précipité brun rougeâtre, constitué par un oxyde de manganèse; quant aux liqueurs hydroalcooliques, séparées du précipité, elles semblent renfermer un trichromate de manganèse de formule $Cr^3O^{10}Mn$.

Le précipité noir obtenu précédemment après des lavages répétés, a été desséché à l'étuve à $+100°$. Il constitue une poudre noire, amorphe, insoluble dans l'eau. Traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il y a dégagement de chlore, en même temps que le précipité disparaît pour donner une solution vert émeraude. Cette liqueur chlorhydrique, additionnée d'ammoniaque, fournit un volumineux précipité gélatineux, gris verdâtre, d'hydrate de chrome. Le filtrat, séparé de ce précipité, est incolore; l'adjonction de sulfure d'ammonium y provoque un précipité rose de sulfure de manganèse.

Dans cette substance noire, le chrome existe donc sous la forme de cation et le manganèse sous la forme d'anion.

Nous avons déterminé la composition centésimale de ce produit. Après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, on a précipité à l'ébullition le chrome sous la forme d'hydrate de chrome, que l'on a séché et pesé à l'état d'oxyde de chrome, Cr^2O^3, après calcination. Dans le filtrat, le manganèse a été précipité par le sulfure d'ammonium; le sulfure a été transformé en oxyde Mn^3O^4 que l'on a pesé.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

I. Subst., 0,5425 g. ; Cr^2O^3, 1,1995 g. ; Cr, 0,1365 g.; Cr 0/0, 25,16 ; Mn^3O^4, 0,3010 g. ; Mn, 0,2167; Mn 0/0, 39,94. — II. Subst., 0,7018 g. ; Cr^2O^3, 0,2580 g. ; Cr, 0,1765 g. ; Cr 0/0, 25,14 ; Mn^3O^4, 0,3891 g. ; Mn, 0,2802; Mn 0/0, 39,92. — III. Subst., 0,5573 g. ; Cr^2O^3, 0,2050 g. ; Cr, 0,1402 g. ; Cr 0/0, 25,15 ; Mn^3O^4, 0,3093 g. ; Mn 0,2228 g. : Mn 0/0, 39,98.

Ces chiffres semblent correspondre à un composé dont la formule serait $Cr^2O^9Mn^3$ et pour lequel le calcul donnerait : Cr 0/0, 25,19 ; O 0/0, 34,89 : Mn 0/0, 39,91.

La substance analysée est donc un manganite de chrome : $(MnO^3)^3Cr^2$.

En résumé, dans la réaction du chromate de potassium sur le chlorure de manganèse, il y à d'une part oxydation du manganèse et d'autre part réduction du chrome. L'équation peut s'écrire :

$$4\,CrO^4K^2 + 4\,Cl^2Mn = Cr^2O^7Mn + (MnO^3)^3Cr^2 + 8\,ClK$$

(Travail du Laboratoire de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie. Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger).

N° 158. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XI. Réactifs d'assimilabilité et séparation analytique des phosphates ; par M. A. SANFOURCHE.

(5.8.1933.)

La solution de citrate d'ammonium ne réalise pas, comme le pensent certains analystes, une séparation exacte des phosphates di- et tricalcique. La présente étude montre que le phosphate dicalcique peut n'être que très imparfaitement soluble dans ce réactif, ce qui ne l'empêche pas d'y subir des transformations profondes ; d'un autre côté, il est possible de préparer du phosphate tricalcique qui, contrairement a ce qui a lieu d'ordinaire, est complètement soluble dans le citrate même ammoniacal.

Le terme « assimilabiiité » appliqué aux phosphates de calcium est purement conventionnel et désigne la propriété d'être soluble dans certains réactifs plus ou moins arbitrairement choisis. Lorsque le réactif est le citrate d'ammonium, on a tendance à considérer qu'il sépare le phosphate dicalcique du phosphate tricalcique, et à en tirer des conséquences quant à la constitution des substances analysées ; cette manière de voir, quoique reposant sur un fondement réel, est trop absolue : il est connu depuis longtemps que l'état des divers phosphates de calcium a une grande influence sur l'action qu'ils subissent de la part du citrate d'ammonium ; il est en outre nécessaire de définir la composition de celui-ci : en France, on utilise le citrate triammonique avec excès d'ammoniaque, dans d'autres pays, en particulier aux Etats-Unis, le citrate rigoureusement triammonique, dit citrate neutre. D'autres types encore sont employés, dont on trouvera la description dans l'étude récente et

très complète de Graire (1) ; ainsi qu'il le fait remarquer, la réaction du solvant est le facteur essentiel dans l'appréciation de l' « assimilabilité » et il a étudié en détail la variation de l'une en fonction de l'autre, mais les moindres conditions opératoires ont aussi leur importance. Nous n'avons l'intention de nous occuper ici que du citrate type français, à excès d'ammoniaque : cependant, nous devons mentionner l'ensemble important de recherches faites aux Etats-Unis ces dernières années et mettant en œuvre surtout le citrate neutre ; nous y avons relevé quelques points présentant certains rapports avec l'ensemble des questions que nous traitons dans la présente série de mémoires.

Jacob, Hill, Ross et Rader (2) ont constaté que le résidu abandonné par le phosphate tricalcique dans le citrate neutre se rapproche plus ou moins de l'hydroxyapatite, ce que Jacob, Rader, Marshall et Beeson (3) ont expliqué par le fait que l'hydrolyse du phosphate tricalcique, lente dans l'eau pure, s'accomplit très rapidement dans le citrate neutre; elle n'a plus lieu si le phosphate a été porté à 900-950°. L'étude détaillée de l'influence de la température de calcination préalable a conduit aux conséquences suivantes : si du phosphate tricalcique est chauffé à température croissante, sa solubilité dans le citrate neutre commence par diminuer pour tomber à un minimum quand la calcination a lieu de 400° à 600°, puis elle croît, et après chauffage à 1000°, elle est devenue dans certaines circonstances supérieures à celle du produit non chauffé. Nous relaterons plus loin une expérience analogue que nous avons réalisée ; notons dès maintenant que ces phénomènes sont en accord avec le changement de constitution que nous avons admis dans le phosphate tricalcique quand il subit le chauffage avec perte d'eau (4).

On doit insister sur la grande variété de composition des résidus insolubles quand on modifie le rapport du poids de phosphate au volume de liqueur citratée; cette composition est comprise entre celle de l'hydroxyapatite et celle du phosphate dicalcique. Aussi, mis à macérer dans une nouvelle quantité de citrate, ces résidus s'y dissolvent en grande partie, ne laissant dans la plupart des cas que de l'hydroxyapatite. Tout ceci montre que le citrate ne saurait être considéré comme un réactif analytique véritable, car il est incapable de séparer des espèces chimiques définies et son action est des plus variables avec les conditions opératoires.

Le citrate alcalin ne présente pas ces défauts au même degré, ainsi qu'il ressort des recherches de Graire, qui estime qu'il maintient une classification rationnelle des engrais assimilables et des engrais lents, classification indépendante des conditions d'emploi du réactif, en particulier du rapport de dilution. Mais il est difficile d'aller plus loin et d'en exiger autre chose que cette utilisation

(1) Graire, *Chimie et Industrie*, 1932, t. 27, p. 1023 et 1274.

(2) Jacob, Hill, Ross et Rader, *Ind. Engin. Chem.*, 1930, t. 22, p. 1385

(3) Jacob, Rader, Marshall et Beeson, *Ind. Engin. Chem., Anal. Ed.*, 1932, t. 4, p. 25.

(4) Sanfourche, *C. R.*, 1933, t. 196, p. 935 ; *Bull. Soc. Chim.* 1933, t. 53, p. 960.

surtout commerciale, car on se rend compte dans beaucoup de circonstances qu'il peut conduire aux mêmes incertitudes que le citrate neutre. C'est ainsi que nous avons pu réaliser les cas extrêmes d'un phosphate dicalcique totalement insoluble, et d'un phosphate tricalcique totalement soluble dans ce réactif, employé suivant les conditions réglementaires, c'est-à-dire 80 cm³ par g. de matière, avec une nuit de contact.

Phosphate dicalcique. — Le phosphate dicalcique, préparé par précipitation entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium additionné d'acide chlorhydrique, se présente sous forme de lamelles nacrées entièrement solubles dans le citrate alcalin. Lorsqu'on le maintient à l'état humide, si la température ne dépasse pas 50°, cette solubilité demeure intégrale ; mais à 100° elle tombe à 85 0/0 au bout de 3 jours, à 78 0/0 au bout de 15 jours, à 60 0/0 au bout de 22 jours ; dès le début, les cristaux ont disparu pour faire place à une bouillie amorphe. On pourrait croire à l'hydrolyse que nous avons étudiée et qui transforme le phosphate dicalcique en phosphates mono et tricalcique, ce dernier constituant l'insoluble dans le citrate ; mais ce dédoublement ne pourrait, en tout état de cause, porter que sur une faible fraction, vu la minime quantité d'eau en présence, comme nous l'avons montré dans l'étude précitée (5) ; d'ailleurs l'analyse montre qu'il n'en est rien, car cet insoluble après lavage et séchage, renferme :

P^2O^5	= 51,3 0/0
CaO	= 41,1
Rapport moléculaire $\frac{CaO}{P^2O^5}$	= 2,03

Il est donc constitué presque intégralement par du phosphate dicalcique anhydre, produit dans des conditions telles que son insolubilité dans le citrate est absolue.

Mais ce serait une vue trop sommaire de s'arrêter à cette insolubilité apparente ; elle ne signifie pas que le citrate demeure inerte vis-à-vis du phosphate, il y a seulement une réaction lente avec solubilisation partielle, que nous avons réussi à expliciter par les expériences suivantes ; du phosphate dicalcique anhydre à 99,2 0/0 de pur, préparé en provoquant l'hydrolyse à l'ébullition d'une solution de phosphate monocalcique, filtrant, lavant et séchant à 100°, est mis à macérer dans le citrate alcalin (le citrate neutre le dissoudrait entièrement). Il change d'aspect peu à peu, le solide amorphe est remplacé par des cristaux bien nets qui croissent lentement jusqu'à acquérir des dimensions de l'ordre du millimètre ; la transformation est complète au bout de 5 jours. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, qui les transforme en précipité amorphe : pour les débarrasser du citrate qui les imprègne, il a fallu rechercher un solvant sans action sur eux et capable de dissoudre le citrate : des liquides organiques courants, seule la glycérine en est capable ; on la rend plus fluide par addition d'alcool. Les cristaux sont ainsi lavés sur filtre, puis la glycérine est éliminée par l'alcool, on complète le lavage à l'éther et on sèche à température ambiante

(5) SANFOURCHE et HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1210.

dans le vide sulfurique. Au cours de cette manipulation, les cristaux perdent leur transparence et dégagent de l'ammoniaque : à cet état, leur poids représente un peu plus de la moitié de celui du phosphate initial, et l'analyse leur assigne la composition suivante :

	PO^4	Ca	NH^4
I	69,30 0/0	5,95	23,35
II	67,40	6,0	25,85

ce qui correspond à un mélange de phosphate ammoniaco-calcique PO^4CaNH^4 et de phosphate diammoniaque, avec en II un léger excédent d'ammoniaque ; la proportion est d'environ 1 mol. du premier sel pour 4 du second. D'autre part, on retrouve dans la solution de citrate le P^2O^5 qui n'entre pas dans les cristaux. La réaction au sein du citrate ammoniacal peut donc s'expliquer ainsi : une partie du phosphate dicalcique est transformée par l'excès d'ammoniaque du citrate en phosphate ammoniaco-calcique, et c'est ce sel qui peut subir l'action décomposante de l'eau avec formation de phosphate tricalcique amorphe (6) ; une autre partie se transforme en phosphate triammonique :

$$PO^4CaH + 2\,C^6O^7H^5(NH^4)^3 + HONH^4 = PO^4(NH^4)^3 + (C^6O^7H^5)^2Ca(NH^4)^4 + H^2O$$

Ce phosphate triammonique, faiblement soluble dans les solutions alcalines, cristallise en partie; c'est lui qui, après lavage, s'effleurit par dessiccation : on sait qu'il est instable et possède une notable tension ammoniacale à la température ambiante. En somme, le résidu cristallin renferme la totalité du P^2O^5 à l'état de phosphate ammoniaco-calcique, plus une fraction de celui à l'état de phosphate triammonique. Un point demeure obscur : les cristaux sont d'une seule espèce, à l'œil nu comme au microscope, on n'aperçoit qu'une forme cristalline ; les deux sels en présence sont-ils en combinaison moléculaire dans le rapport 1 à 4, ou constituent-ils une série continue de cristaux mixtes? Nous n'avons pas résolu cette question, nous contentant d'avoir détaillé l'action du citrate alcalin et montré sa complexité.

Phosphate tricalcique. — Le phosphate tricalcique naturel (Gafsa 64 0/0) est sensiblement soluble dans le citrate neutre, entre 10 et 20 0/0 suivant son état de division, mais insoluble dans le citrate alcalin ; cependant, s'il est extrêmement divisé, il témoigne d'une solubilité légère : c'est ainsi que si, après pulvérisation très poussée, on le met en suspension dans l'eau pour éliminer les portions les plus grossières, la fraction non déposée après 5 minutes manifeste une solubilité de 2 0/0 environ dans le citrate alcalin (2,19 et 1,870/0 dans deux essais après 15 heures de contact). Graire a trouvé pour le phosphate naturel une solubilité nulle, mais son produit, quoique passant au tamis 300, était moins fin que le nôtre, et la durée de séjour dans le citrate n'excédait pas 2 heures. De toute façon, cette solubilité est très minime, mais dans le cas d'un phosphate artificiel préparé par voie humide, elle peut être accrue jusqu'à devenir totale. Ce phosphate est obtenu en précipitant une

(6) Lasne, *Bull. Soc. Chim.* 1902, t. 27, p. 134.

avons évoqués montrent que, dans un phosphate précipité, par exemple, l'insoluble dans le citrate alcalin peut être ou bien du phosphate tricalcique ou bien du phosphate dicalcique lui-même sous la forme anhydre, ou bien même des sels plus complexes. Dans le cas du superphosphate, le citrate alcalin est un assez bon réactif : le phosphate tricalcique qui subsiste est le résidu d'attaque du phosphate naturel, constitué de ses parties les plus grossières, on peut donc être assuré qu'il est insoluble dans le citrate : le phosphate dicalcique, en équilibre avec une phase liquide, est probablement sous forme de dihydrate, donc soluble. Par suite, on sera assez justifié à attribuer l'état dicalcique à la fraction de P^2O^5 insoluble dans l'eau et soluble dans le citrate alcalin, l'état tricalcique à celle insoluble dans ce réactif ; d'ailleurs la faible dose habituelle de ces deux sels dans un superphosphate normal a pour effet de rendre pratiquement négligeables de petites erreurs relatives sur leur estimation.

Du point de vue agronomique, on peut se demander d'abord quelle raison il y a de refuser une valeur agricole à un phosphate dicalcique qui ne manifeste qu'une solubilité incomplète dans le citrate, puisque sa composition est identiquement la même que celle d'un échantillon soluble, et qu'une macération plus prolongée le solubilise en majeure partie ; ensuite, puisque le phosphate tricalcique précipité manifeste une solubilité plus ou moins forte, parfois totale, pourquoi les réactions de neutralisation dans le sol des phosphates solubles ne donneraient-elles pas naissance à des phosphates qui, bien que pouvant être basiques, seraient tout aussi utilisables par les plantes que ceux qui font partie des types classiques d'engrais ?

N° 159. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XII. Le dosage de l'eau dans le superphosphate ; par MM. A. SANFOURCHE et J. DUBIEF.

(5.8.1933.)

Exposé d'une méthode permettant de doser l'eau libre de la phase liquide du superphosphate et l'eau de cristallisation des sels de la phase solide.

L'eau contenue dans le superphosphate comprend d'une part l'eau appelée parfois « hygroscopique » qui est l'eau de la phase liquide [a], solution d'acide phosphorique, de phosphate monocalcique et de constituants secondaires ; d'autre part, l'eau de cristallisation des sels. Comme nous le verrons ultérieurement, il existe des

(*a*) L'expression d'*eau hygroscopique* nous paraît tout à fait mal choisie et prêtant à équivoque, car le superphosphate n'est généralement pas du tout hygroscopique au sens banal du terme, n'ayant aucune tendance à absorber l'humidité de l'atmosphère ambiante.

équilibres entre ces diverses phases, pour la connaissance desquels il est indispensable de savoir doser exactement l'eau à ses divers états; les méthodes utilisées jusqu'ici ne permettent pas d'atteindre à une précision suffisante, On dose en général l'eau totale et l'eau hygroscopique, que nous appellerons *eau libre*, la différence entre les deux donnant l'eau de cristallisation des sels. Le dosage de l'eau totale, qui a lieu par séchage à l'étuve à 100°, comporte plusieurs causes d'erreurs, les unes par excès, telles que la perte de composés fluorés volatils, les autres par défaut. certains sels hydratés ne se déshydratant qu'au-dessus de 100° ; de plus, sous l'action de la chaleur et même simplement de la concentration, l'équilibre interne du superphosphate est profondément modifié. Quant à l'eau libre, on la dose par dessiccation à froid dans le vide : ce dosage est également influencé en sens divers, soit que la concentration progressive en acide de la phase liquide ne permette pas l'élimination complète de l'eau, soit inversement que certains sels hydratés possèdent une tension de dissociation sensible, et surtout, de même que pour l'eau totale, par suite de la modification de l'équilibre, comme l'indique Wichern (1), qui propose une méthode passablement compliquée pour éviter ce dernier inconvénient. On a également préconisé l'entraînement de l'eau libre par distillation avec un liquide volatil, xylène ou benzène (2) ; on peut faire à ce procédé la même objection qu'au précédent, encore aggravée par suite de la température nécessaire à la distillation.

Pratolongo (3) extrait l'eau libre par l'alcool, dont il mesure ensuite la diminution de titre, ou bien il évalue la perte de poids du résidu ; mais il reconnaît lui-même que l'alcool n'est pas sans action sur l'eau de cristallisation des sels, et de plus nous avons vu que les phosphates calcique et terreux sont susceptibles de s'hydrolyser sous l'influence de l'alcool. Le même reproche peut être adressé à la méthode de Schucht (4), qui se rapproche de celle de Pratolongo. Aita (5) préconise l'extraction par l'éther; outre que c'est un médiocre solvant, comme nous l'avons établi à propos du dosage de l'acide libre, le mode opératoire est fâcheux, car Aita évalue l'eau par différence en prenant le résidu d'extraction après séjour à 40°. Or, l'éther enlève outre l'eau et une partie de l'acide phosphorique, dont on peut tenir compte, de la matière organique en proportion non négligeable ; la même observation s'applique d'ailleurs à l'alcool.

Nous avons recherché des méthodes ne présentant pas ces inconvénients.

Dosage de l'eau totale. — Il s'agit de chauffer le superphosphate de façon à déshydrater complètement les sels qu'il contient tout en évitant la perte de produits volatils autres que l'eau. Un chauffage même modéré dégage des composés fluorés sous l'action combinée

(1) Wichern, *Chem. Ztg.*, 1933, t. **57**, p. 221.

(2) Krügel et Retter, *Superphosphate*, 1930, t. **3**, p. 57.

(3) Pratolongo. *Ann. chim. applic.*, 1916, t. **6**, p. 51.

(4) Schucht. *Die Fabrikation des Superphosphates*, Braunschweig, 1926. p. 293.

(5) Aita. *Ann. chim. applic.*, 1918, t. **10**, p. 45.

du fluorure de calcium, de la silice et de l'acide phosphorique libre : le premier point consiste à neutraliser celui-ci pour éviter cette réaction, ce qui est facile au moyen d'un oxyde approprié, par exemple l'oxyde de plomb, mais cette réaction libère l'eau de constitution de l'acide phosphorique, qui ne doit pas être dosée comme eau préexistante. Cela entraîne une correction qu'il est préférable d'éviter ; aussi avons-nous recherché un sel basique ne pouvant réagir que sur l'acide phosphorique libre et capable de le saturer sans dégagement d'eau : le phosphate dipotassique répond à ces exigences :

$$PO^4H^3 + PO^4HK^2 = 2PO^4H^2K$$

Un sel plus basique risquerait de réagir aussi sur le phosphate monocalcique.

D'un autre côté, il faut éviter une surchauffe inutile, de crainte de décomposer non seulement les matières organiques toujours présentes, mais aussi les fluosilicates qui peuvent exister : ceci nous a conduits à rechercher la température minimum de déshydratation des principaux sels constituant le superphosphate :

1° Le gypse passe à 100° à l'état de semi-hydrate ; celui-ci perd à 120° presque toute son eau, en retenant seulement 0,5 0/0 qui ne part que très lentement.

2° Le phosphate monocalcique cristallisé $(PO^4)^2H^4Ca, H^2O$ est stable à 100° ; il devient anhydre à 120° ; à 150°, il commence à se transformer très lentement en pyrophosphate $P^2O^7H^2Ca$, qui lui-même se décompose à partir de 180°.

3° Le phosphate dicalcique cristallisé $PO^4HCa, 2H^2O$ perd peu à peu son eau de cristallisation à 100° : fait singulier, il la perd à 120° et 150° plus lentement qu'à 100°.

4° Les phosphates de fer et d'aluminium retiennent à 120° un peu plus que leur eau de constitution, s'il est permis d'employer ce terme à propos de corps qui, dans le superphosphate, ne sont généralement pas sous forme de composés définis. Mais comme leur proportion est faible, l'erreur que cela peut entraîner est absolument négligeable.

5° La matière organique toujours présente dans le superphosphate n'est pas décomposée aux environs de 120°, pas plus que les fluosilicates dans un milieu dont l'acidité a été neutralisée.

D'après cela, nous avons adopté 120° comme température la plus favorable pour chasser l'eau de cristallisation des sels. Le mode opératoire est le suivant : Mélanger 1,5 g. de superphosphate avec un poids sensiblement égal de phosphate dipotassique pulvérisé, récemment chauffé dans une capsule sur un bain de sable et conservé en flacon hermétiquement bouché : il faut opérer rapidement pour éviter l'absorption d'humidité jusqu'au moment de la fin de la pesée. Chauffer une dizaine d'heures à 120-125° (la température n'a pas besoin d'être maintenue rigoureusement invariable) jusqu'à poids constant. Il est commode d'effectuer le mélange dans une nacelle et d'introduire celle-ci dans un tube parcouru par un lent courant d'air ou d'azote bien secs ; le tube peut être chauffé électriquement, mais nous employons avec avantage un dispositif qui con-

siste à le maintenir dans la vapeur de tétrachloréthylène en ébullition (P. Eb. = 121°), ce qui dispense de toute surveillance.

La perte de poids indique l'eau totale sans qu'aucune correction soit nécessaire.

Dosage de l'eau libre de la phase liquide. — Il s'agit d'extraire l'eau libre sans élévation de température et assez rapidement pour que l'équilibre existant n'ait pas le temps de se modifier. Il fallait donc trouver un solvant approprié, dans lequel elle sera ensuite dosée. Le choix de ce solvant est assez restreint, puisqu'il doit être miscible à l'eau et ne subir aucune action de la part des constituants du superphosphate, en particulier de l'acide phosphorique libre; pour cette raison, on ne peut adopter un alcool, qui risquerait de donner naissance à des esters, c'est pourquoi nous avons choisi le formiate d'éthyle, bien qu'il ne dissolve que 1/20 de son volume d'eau et en dépit de sa tension de vapeur élevée. Nous avons vérifié que la présence d'acide phosphorique ne l'empêche pas de dissoudre l'eau.

Le principe de la méthode est le suivant: on extrait l'eau du superphosphate au moyen du formiate d'éthyle anhydre et exempt d'alcool, que l'on traite ensuite par l'hydrure de calcium : ce corps donne sous l'action de l'eau un dégagement d'hydrogène que l'on mesure et d'où l'on déduit cette eau d'après l'équation:

$$CaH^2 + 2H^2O = (HO)^2Ca + 2H^2$$

d'après laquelle 18 g. d'eau dégagent 22,425 litres d'hydrogène mesuré à 0° et 760 mm.

De tous les corps autres que l'eau que peut dissoudre le formiate d'éthyle, un seul est capable d'exercer une action sur l'hydrure de calcium : c'est l'acide phosphorique libre, dont il est d'autant plus facile de tenir compte que c'est cette même méthode d'extraction que nous utilisons pour sou dosage. Quant aux autres substances dissoutes, en particulier la matière organique, leur effet est nul. Signalons en passant que c'est cette matière organique qui oblige à doser l'eau par voie chimique, car elle empêche de la déterminer d'après la variation d'une propriété physique du solvant, comme nous avions tout d'abord espéré le faire.

Le mode opératoire est le suivant : Introduire 1 g. de superphosphate dans une éprouvette bouchée à l'émeri ; ajouter 50 cm³ d'éther formique mesurés à la pipette, agiter vivement, laisser reposer; le liquide s'éclaircit vite, si bien qu'on peut en faire un prélèvement sans avoir besoin de filtrer. La seule précaution essentielle est d'éviter l'évaporation. Prendre au moyen d'une pipette courbe une partie aliquote (d'ordinaire 3 cm³) que l'on introduit sous une cloche à gaz graduée, préparée à l'avance sur la cuve à mercure. On peut préférablement mesurer le volume introduit par lecture directe dans la cloche, surtout si l'on dispose d'un modèle de cloche à extrémité étroite, où la graduation est plus sensible. On fait passer ensuite de l'hydrure de calcium en très petits fragments et on laisse la réaction se poursuivre pendant une quinzaine d'heures ; on s'assure qu'elle est achevée par deux lectures du volume gazeux à une heure d'intervalle.

On a dosé d'autre part l'acide phosphorique libre par la méthode que nous avons déjà indiquée, sur 10 cm³ de la solution éthérée. Cet acide agit sur l'hydrure de calcium en formant du phosphate monocalcique :

$$2PO^4H^3 + CaH^2 = (PO^4)^2H^4Ca + 2H^2$$

98 g. PO^4H^3 dégagent 22,425 litres d'hydrogène. On retranchera du volume total d'hydrogène, après réduction à 0° et 760 mm, le volume correspondant à l'acide phosphorique libre de la prise.

Le calcul s'opère de la façon suivante : soit, pour une prise de n cm³ de solution, V le volume d'hydrogène lu, H la pression atmosphérique, t la température, h la tension de vapeur du formiate d'éthyle à la température t. On tirera d'abord le volume V_0 à 0° et 760 mm. :

$$V_0 = \frac{V(H - h)}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$$

Supposons que le titrage de l'acide phosphorique dans 10 cm³ de la solution éthérée ait donné un poids p de PO^4H^3 ; la correction à effectuer de ce chef sera :

$$v = \frac{22425}{98} \times p \times \frac{n}{10} = 22,88 \times p \times n$$

L'eau libre de la phase liquide sera donc, pour 100 de superphosphate :

$$(V_0 - v)\frac{50}{n} \times \frac{18}{22,425} \times 100 = \frac{V_0 - v}{n} \times 4,01$$

Les tensions de vapeur du formiate d'éthyle sont indiquées de 10 en 10° par les tables de constantes physiques, d'après Young et Thomas ; mais elles sont trop espacées pour permettre l'interpolation directe, aussi les avons-nous calculées à intervalles plus rapprochés, puis contrôlées par interpolation graphique sur la courbe logarithmique. Elles ont les valeurs suivantes :

t°	0°	5°	10°	12°	15°	17°
h (mm Hg)	72,5	93,5	120,3	132,5	151,8	166,8
t°	20°	22°	25°	27°	30°	
h	192,6	209,4	239,7	261,8	297,5	

On a avantage à faire les lectures à température aussi basse que possible, pour diminuer l'importance du terme correctif.

Quelques précautions sont à observer en ce qui concerne les réactifs : l'hydrure de calcium doit être bien exempt de calcium métallique, ce qu'on vérifie soit en y dosant le calcium total, soit en mesurant le volume d'hydrogène dégagé par une solution à titre connu d'eau dans le formiate d'éthyle. Le formiate d'éthyle doit présenter plus de garanties de pureté que lorsqu'on l'utilise seulement au dosage de l'acide libre ; il suffisait alors qu'il soit neutre, tandis que pour le dosage de l'eau, il doit en outre être rigoureusement exempt d'eau et d'alcool. On le rectifie avec soin sur du chlorure de calcium anhydre après 24 heures de contact avec du carbo-

nate de potassium sec, et en éliminant les têtes et les queues de distillation ; ensuite on le laisse 24 heures en digestion sur quelques fragments d'hydrure de calcium, pour enlever les dernières traces d'eau, et on le conserve en récipient hermétiquement clos. De temps à autre, il faut vérifier qu'il ne donne aucun dégagement gazeux sous l'action de l'hydrure de calcium. Enfin, une analyse ne doit pas durer plus de 24 heures, car au bout de 2 ou 3 jours, il y a une légère action du formiate d'éthyle sur l'hydrure de calcium.

Remarquons en terminant que cette méthode peut s'appliquer à la détermination de l'humidité de beaucoup de substances, lorsque le dosage direct en est impossible,

N° 160. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XIII. La formation et l'évolution d'un sel complexe ferro-phosphorique; par MM. A. SANFOURCHE et B. FOCET.

(5.8.1933.)

L'existence apparaît probable dans le superphosphate d'un sel complexe pouvant prendre naissance dans la phase liquide, à partir des phosphates de fer et de calcium. Ce complexe étant susceptible de conférer l'état de gel à cette phase liquide doit influer d'une façon sensible sur l'état physique du superphosphate. Il est étudié ici à l'état pur, au point de vue des circonstances de sa formation, de sa constitution et de son évolution.

Au cours de la recherche précédemment exposée (1) de solvants propres à extraire l'acide phosphorique de la phase liquide du superphosphate, nous avons été conduits à reconstituer cette phase dans ses éléments essentiels, soit une solution saturée de phosphate monobasique, avec de l'acide libre et du phosphate de fer. Or, nous avons constaté que, dans certaines conditions, une telle solution évolue spontanément, d'abord jusqu'à complète gélification, puis le gel se détruit au bout d'un temps variable et est remplacé par un mélange hétérogène, constitué d'un précipité cristallin et d'une solution.

Le mode opératoire était le suivant : à une solution saturée de phosphate monocalcique, rendue acide par l'hydrolyse de ce sel, était ajouté un phosphate basique de fer, de manière à saturer partiellement ou totalement la première fonction de l'acide libre ; voici les données numériques concernant une des premières expériences ainsi réalisées : la solution de phosphate monocalcique contenait :

$(PO^4)^2H^4Ca$	= 25,80 0/0
PO^4H^3	= 7,25
Eau	= 66,95

(1) SANFOURCHE et FOCET, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1232.

A 15 g. de cette solution, on ajoutait 1,394 g. de phosphate de fer de composition Fe^2O^3, 1,12 P^2O^5, 7 H^2O; cette dose correspond à la neutralisation de l'acide libre, et à la transformation corrélative du phosphate de fer basique en phosphate monoferrique. On mélangeait par une agitation ménagée, et au bout de 10 minutes, le phosphate de fer était dissous, la solution gardant seulement un très léger louche. La composition d'ensemble, calculée à partir des constituants, était sensiblement :

$(PO^4)^2H^4Ca$	= 23,60 0/0
$(PO^4)^3H^6Fe$	= 13,0
H^2O	= 63,4

Elle revenait en somme au mélange de deux solutions de phosphates monobasiques, chose irréalisable directement, puisque de tels phosphates ne peuvent entrer en dissolution sans se décomposer, en l'absence d'acide libre. Une telle solution, d'abord transparente et fluide, devient au bout de quelques heures translucide, puis opaque le jour suivant, acquérant progressivement une viscosité croissante ; le surlendemain, l'opacité a augmenté et la prise en gel est complète, sans trace d'organisation cristalline même au microscope avec un grossissement de 850. Ce gel est acide, un dosage sur une partie aliquote indique pour la totalité une acidité égale à 0,299 g. PO^4H^3 (*a*). Puis des germes cristallins apparaissent, visibles d'abord au microscope seulement, puis à l'œil nu, et le troisième jour, le gel se casse en fragments qui diminuent peu à peu de volume et finissent par se résoudre en totalité, laissant un dépôt solide surmonté d'une phase liquide; cette phase, du poids de 14 g. a pour composition, calculée d'après le dosage de PO^4, Ca, Fe et le titrage de l'acidité :

$(PO^4)^2H^4Ca$	= 22,75 0/0	PO^4H^3	= 6,54 0/0
$(PO^4)^3H^6Fe$	= 3,40	H^2O	= 67,30

La neutralité théorique du début a fait place à une forte acidité, tandis que la teneur en fer diminuait considérablement. Le précipité est au contraire riche en fer; en rapportant sa composition à la molécule de Fe^2O^3 comme unité, on peut l'écrire Fe^2O^3, 1,35 CaO, 2,285 P^2O^5 en négligeant son eau de constitution ou d'interposition; il est constitué par un mélange de phosphates sensiblement dibasiques, car on peut expliciter ainsi sa formule : Fe^2O^3, 1,61 P^2O^5 + 1,35 CaO, 0,675 P^2O^5. Une autre expérience à partir d'une solution initiale un peu plus acide (8,80 0/0 PO^4H^3) et par suite additionnée d'une plus grande proportion de phosphate de fer a montré la succession des mêmes phénomènes; le précipité final correspondait mieux encore à la dibasicité : Fe^2O^3, 1,492 P^2O^5 + 1,155 CaO, 0,577 P^2O^5. Comme nous le verrons plus loin, des résultats analogues peuvent être obtenus sans chercher la

(*a*) On a vérifié que le formiate d'éthyle, pourvu qu'il soit mis en contact intime avec le gel, par exemple au moyen d'un broyage soigneux, est capable d'en extraire tout l'acide libre, ainsi que toute l'eau.

au vert, puis conserve cette dernière teinte, correspondant à un p_H voisin de 1. Il semble que lorsque l'acidité est tombée au-dessous d'un certain seuil, le complexe se forme directement suivant (3) sans plus agir sur cette acidité. Au début, aucun changement d'aspect ne le signale, sinon une atténuation de la transparence qui fait présumer que la solution n'est pas optiquement vide ; puis l'opacité croît, ainsi que la viscosité, jusqu'à complète gélification. Cette accentuation des caractères colloïdaux peut tenir soit à une évolution spontanée du complexe, soit simplement au progrès de la réaction; celle-ci n'est jamais d'ailleurs intégrale dans les conditions où nous nous sommes placés, et sa limite varie suivant les circonstances, comme on le verra plus loin. Dans l'exemple cité plus haut, il est aisé de calculer que si tout le fer avait participé à la formation du complexe, et par suite se trouvait éliminé de la solution finale, l'acide phosphorique mis en liberté représenterait 1,208 g.; on en trouve 0,930 g., soit 77 0/0; or, la proportion du fer précipité, immobilisé dans le complexe, est de 78 0/0 du fer mis en œuvre, concordance satisfaisante.

On remarque que la composition du précipité, donnée par l'analyse, comporte un léger excès de phosphate dicalcique par rapport à la formule du complexe; c'est qu'il se passe en même temps une faible hydrolyse du phosphate monocalcique, en grand excès sur celui qui serait strictement nécessaire aux réactions envisagées. Le microscope permet de reconnaître ce phosphate dicalcique souillant les cristaux du sel complexe; nous n'avons pas réussi à obtenir celui-ci exempt de cette impureté, mais nous avons abaissé sa proportion moléculaire jusqu'à 3 0/0.

Une évolution spontanée de ce genre, aboutissant à l'état cristalloïde, n'est pas inconnue parmi les colloïdes inorganiques; le cas qui s'en rapproche le plus est celui de l'arséniate manganeux étudié par Deiss (5). Mais à côté de cette marche irréversible, il est possible de constater des phénomènes réversibles, qui ont lieu surtout avec les gels à formation rapide; en examinant l'action de la température, nous verrons plus loin qu'on peut obtenir la coagulation en quelques minutes, et aussi qu'une partie du fer peut être remplacée par l'aluminium : une telle solution se coagule très rapidement à 100°, mais si on la laisse refroidir, le gel disparaît en quelques heures, non par décomposition comme lorsqu'il est au terme de son évolution, mais en régénérant la solution initiale; si on la reporte de nouveau à 100°, elle se coagule derechef. Ces alternatives peuvent être reproduites un grand nombre de fois, pourvu que l'on n'applique pas trop longuement la température de 100°.

Quant à l'évolution irréversible, son rythme est très variable sous l'influence de divers facteurs, dont nous avons étudié un certain nombre.

Influence de l'acidité du milieu. — Dans les premiers essais, nous ajoutions assez de phosphate de fer basique pour compenser la totalité de l'acide libre, mais cela n'est pas indispensable pour l'obtention du gel. Une série d'expériences a été faite avec les

(5) DEISS, *Koll. Z.*, 1914, t. **14**, p. 139.

les phénomènes évoluent à une allure ralentie : pour une addition correspondant à la totalité de l'acide libre, et à température ambiante, la solution devient opalescente après 3 jours, se prend en gel après 5 jours, et le gel commence à se liquéfier au bout de 20 jours, pour disparaître complètement après 26 jours. Le précipité qui l'a remplacé a pour composition ; (0,75 Fe^2O^3 + 0,25 Al^2O^3) 1,135 P^2O^5 + 1,18 CaO, 0,59 P^2O^5) ; c'est encore un mélange sensiblement dibasique, où une partie de l'oxyde de fer a été remplacée par l'alumine : dans un autre essai, nous avons pu conserver le gel pendant 38 jours. Des expériences de même genre ont été répétées à différentes températures : à 35°, le gel se forme en 24 heures, ne commence à se liquéfier que le 20e jour et n'est complètement détruit que le 25e jour ; à 98°, le gel se forme en quelques minutes et dure une douzaine d'heures. En somme, l'alumine se comporte comme stabilisant du gel, en ralentissant son évolution, et aussi en donnant plus de certitude de l'obtenir ; en l'absence d'alumine, il peut arriver que le gel ne se forme pas, même si on croit avoir respecté toutes les conditions voulues : cela se produit en particulier si l'agitation de la solution a été trop forte. Tandis que la présence d'une quantité d'alumine très faible permet de réussir la coagulation presque à coup sûr. En revanche, elle restreint la zone d'acidité compatible avec la formation du gel : alors que sans alumine, on peut parfois obtenir le gel en laissant près de 10 0/0 d'acide libre avec 2 0/0 Fe^2O^3, il ne faut pas dépasser 7,5 d'acide si on ajoute 0,65 0/0 d'alumine, 5 0/0, si l'alumine est portée à 1,30 0/0 ; avec 3 0/0 d'alumine, la coagulation ne réussit que si la neutralisation de l'acide libre est à peu près complète.

N° 161. — Méthode de détermination de la teneur en eau de l'anhydride sulfureux liquide; par MM. Paul WOOG, René SIGWALT et Jean de SAINT-MARS.

(8.8.1933).

Dans les emplois industriels, l'anhydride sulfureux liquide ne doit renfermer que des traces d'eau si l'on veut éviter la corrosion du matériel. On décrit ci-dessous une méthode basée sur l'observation du point de trouble obtenu en refroidissant peu à peu le liquide ; cette méthode est facile à mettre en œuvre, rapide, précise et utilisable à partir des teneurs en eau de 0,09 0/0.

Les emplois de l'anhydride sulfureux liquide se développent de plus en plus, soit pour des applications frigorifiques, soit pour le raffinage des dérivés du pétrole (procédé Edéléanu). Ces applications exigent un produit dans lequel l'eau ne doit exister qu'à l'état de traces, car dès que la teneur en eau de l'anhydride sulfureux atteint 0,2 0/0, les risques d'attaque des métaux constituant l'appareillage deviennent très notables. Il est donc indispensable

de pouvoir déterminer exactement l'hydratation de l'anhydride sulfureux. Eu dehors des méthodes classiques, telles que le passage de SO^2 vaporisé sur de la ponce phosphorique, il est utile de disposer de procédés rapides permettant de contrôler aisément le taux d'humidité du produit en travail.

Au cours d'essais de dosage de l'eau dans le SO^2 par simple évaporation de ce produit suivi de la mesure du résidu de l'évaporation, nous avons constaté que, par suite de la concentration en eau et du refroidissement dus à l'évaporation, des flocons apparaissaient dans le liquide à partir d'un certain moment. Nous nous sommes ainsi demandé si la détermination du *point de trouble* ne serait pas applicable au dosage de l'eau présente dans le SO^2 et nous avons étudié cette méthode.

Nous avons donc soumis des échantillons de SO^2 liquide contenant des proportions variées et connues d'eau, à un refroidissement progressif; nous avons observé régulièrement d'abord la formation d'une couronne de petits cristaux sur les parois du récipient au niveau de la surface du liquide, puis, immédiatement après, l'apparition de flocons (hydrate de SO^2, point de fusion : $+5°,7$) nageant dans l'anhydride sulfureux, flocons qui se rassemblent rapidement à la surface du liquide. Nous avons noté les températures auxquelles débutent ces phénomènes. Ces températures, pointées en fonction de la teneur en eau du SO^2, déterminent une courbe régulière; la régularité de cette courbe légitime son emploi en analyse.

Mode opératoire. — On opère dans un tube à essais de 250 mm. de longueur sur 25 mm. de diamètre. Ce tube, maintenu bouché, est refroidi à environ — 18° dans un mélange de glace et de sel. On y introduit, à l'abri de l'humidité de l'air, 50 cm^3 environ de SO^2 liquide à teneur en eau connue. Puis on retire rapidement le bouchon et on le remplace par un autre bouchon en caoutchouc souple traversé par un thermomètre sensible pour basses températures. On porte alors le tube ainsi préparé, garni de SO^2 et muni du thermomètre, dans un bain d'acétone refroidi à — 20° environ et contenu dans un vase d'Arsonval transparent, à doubles parois. On refroidit peu à peu l'acétone par apports successifs de neige carbonique; ce refroidissement doit être conduit lentement de manière à éviter des différences notables entre la température du bain réfrigérant et celle du liquide en essai. Le bain d'acétone est brassé par un agitateur et l'homogénéité du liquide en essai maintenue par agitation au moyen du thermomètre auquel le bouchon de caoutchouc laisse une certaine mobilité. Chaque fois que le thermomètre indique un abaissement de température de un degré, on soulève le tube et on examine rapidement son aspect : dès que les cristaux apparaissent, on note la température. L'exactitude de ces repères doit être confirmée par l'apparition consécutive et rapide des flocons.

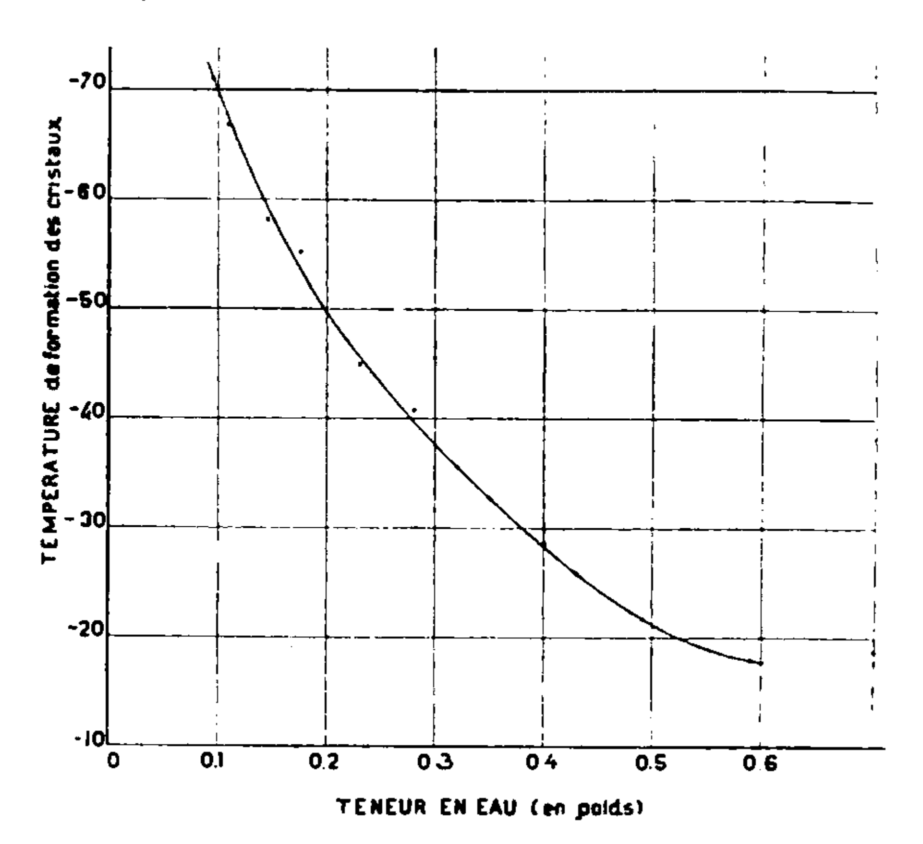
Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et dans la courbe tracée au moyen de ces points.

TABLEAU

Teneur 0/0 en eau du SO^2 liquide	Température de formation des cristaux	Teneur 0/0 en eau du SO^2 liquide	Température de formation des cristaux
0,04	pas de cristaux	0,28	— 40°,8
0,069	— —	0,32	— 35 ,6
0,095	— 71°	0,35	— 32 ,7
0,11	— 67	0,40	— 28 ,6
0,146	— 58,2	0,43	— 25 ,6
0,175	— 55,2	0,49	— 21 ,7
0,23	— 45	0,59	— 18

La teneur en eau de l'anhydride sulfureux a été déterminée par la méthode classique d'absorption sur la ponce phosphorique.

Pour des teneurs en eau inférieures à 0,069 on n'observe plus l'apparition de flocons et on note simplement le point de congélation de l'anhydride sulfureux vers — 75° C.



On voit que la précision de la méthode est satisfaisante et permet la détermination de la teneur en eau de l'anhydride sulfureux à partir de 0,09 0/0.

Pour un échantillon de teneur en eau inconnue, il suffit de refroidir le liquide dans les conditions que nous avons indiquées; la température d'apparition de trouble pointée sur la courbe donne immédiatement la teneur en eau du produit.

Il a été vérifié que la présence d'acide sulfurique en solution dans l'anhydride sulfureux ne gêne aucunement le phénomène et ces essais sont continués, pour établir une corrélation entre les phénomènes dont il a été question et la conductibilité électrique.

(Laboratoire Central de la Compagnie Française de Raffinage

N° 162. — Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites). IV. Composés de l'argent; par M. H. WUNSCHENDORFF et Mme P. VALIER.

(12.8.1933.)

Par double décomposition entre l'orthothiolarsénite de potassium et le nitrate d'argent, nous avons préparé l'orthothiolarsénite triargentique, l'orthothiolarsénite double d'argent et de potassium.

Par pyrogénation, on a préparé le thiolarsénite triargentique cristallisé et le métathiolarsénite d'argent.

Dans des mémoires (1) précédemment parus, l'un de nous a décrit un certain nombre de thiolarsénites alcalins et alcalino-terreux.

En partant de ces sels alcalins, on peut préparer, par double décomposition ou par tout autre moyen, une série de thiolarsénites métalliques nouveaux.

On doit considérer deux cas :

1° La double décomposition est simple; on obtient un thiolarsénite métallique de formule généralement peu compliquée; le phénomène s'arrête à ce stade;

2° La double décomposition est immédiatement suivie d'une réduction plus ou moins intense, allant parfois jusqu'à la séparation du métal : l'existence du thiolarsénite est éphémère.

Le plus souvent, la réaction est possible en solution aqueuse, concentrée ou non; parfois cependant il est nécessaire de recourir à une fusion.

Les sels qui ont pris naissance baignent dans une liqueur riche en sulfoarsénite alcalin, dont il faut les débarrasser. Pour cela, on les essore entre des feuilles de papier filtre; on les lave le plus rapidement possible à l'eau froide, en s'aidant de la trompe. Finalement, on les sèche dans le vide, sur du chlorure de calcium.

Les procédés d'analyse employés pour les sulfoarsénites alcalins et alcalino-terreux ne peuvent être appliqués dans le cas qui nous occupe. Bien plus, suivant le métal combiné, on devra utiliser telle ou telle autre méthode.

Nous avons toujours dosé le soufre, classiquement, sous la forme de sulfate de baryum. L'oxydation par l'acide azotique et le brome, ou la fusion alcaline en présence de potasse et de nitrate de potassium conviennent parfaitement.

L'arsenic a été déterminé, tantôt sous la forme de sulfure d'arsenic, tantôt sous celle de pyroarséniate de magnésium. Le métal a été pesé sous la forme de sulfure, souvent de chlorure, parfois d'oxyde.

Dans certains cas, peu nombreux, l'attaque de la substance par

(1) H. Wunschendorff, Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites). I. Composés du potassium, *Bull. Soc. chim. France*, 1929, t. 45, p. 889; *id.* II. Composés du sodium et de l'ammonium, *Bull. Soc. chim France*, 1929, t. 45, p. 897 et *id.* III. Composés alcalino-terreux, *Bull. Soc. chim. France*, 1929, t. 45; p. 897.

l'acide chlorhydrique concentré suffit pour amener la coupure de la molécule. L'arsenic se sépare à l'état de sulfure d'arsenic que l'on recueille et que l'on pèse ; le métal passe à l'état de chlorure soluble ; on le précipite de sa solution sous la forme de sulfure.

Cependant, ce procédé ne réussit pas toujours : certains sulfoarsénites sont difficilement décomposables par l'acide chlorhydrique ou même ne le sont pas du tout ; certains chlorures sont insolubles. Dans ces cas, on s'est adressé à l'oxydation de la substance par l'acide azotique et le brome. Le procédé est long. La vieille méthode de Berzélius nous a paru être, dans bien des cas, la méthode de choix. Elle se recommande par sa simplicité. Elle permet, le plus souvent, dans une seule opération, la séparation quantitative et immédiate de l'arsenic et du métal.

Un poids connu de la substance est placé dans une nacelle de porcelaine tarée, que l'on introduit dans un tube de verre à combustion maintenu horizontal. D'une part, ce tube communique avec un appareil générateur de chlore ; d'autre part, avec une série de laveurs renfermant de l'eau. On fait d'abord passer un courant lent et régulier de chlore. Lorsque tout l'air a été chassé de l'appareil, on chauffe doucement la partie du tube où se trouve la nacelle, tout en continuant l'action du courant gazeux. L'arsenic, transformé en chlorure d'arsenic volatil, vient se condenser dans les barboteurs. Le métal reste dans la nacelle sous la forme de chlorure. L'augmentation de poids de cette nacelle donne le poids du chlorure métallique. Quant à la solution de chlorure d'arsenic, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré elle laisse précipiter entièrement son arsenic à l'état de sulfure jaune. Cette méthode est applicable chaque fois que le chlorure métallique n'est pas lui-même volatil.



Nous avons vu qu'il était facile de réaliser des solutions de thiolarsénites de potassium dont la composition pouvait varier de $S^3As^2.SK^2$ à $S^3As^2.3SK^2$.

Lorsque, dans l'une quelconque de ces liqueurs, on fait arriver avec précaution une solution de nitrate d'argent, on observe l'un ou l'autre des phénomènes suivants :

1° Si la solution de sulfoarsénite est fortement diluée, l'addition de nitrate d'argent y provoque la formation d'un précipité noir, amorphe, plus ou moins volumineux, qui ne change pas de couleur, qui ne modifie pas sa forme, ni sous l'influence du temps, ni sous celle de la chaleur ;

2° Si la solution de sulfoarsénite est concentrée, le nitrate d'argent, ajouté goutte à goutte, donne tout d'abord un précipité noir, comme dans le cas précédent ; mais ce précipité noir, spontanément ou par suite d'une agitation, se transforme rapidement en un précipité jaune, amorphe au début, cristallisé au bout de quelque temps.

Le précipité noir amorphe est du thiolarsénite triargentique, AsS^3Ag^3 ou $S^3As^2.3SAg^2$.

L'analyse de la substance donne les résultats suivants :

Analyse. — I. Subst., 0,7455 g.; S^3As^2, 0,1850 g.; ClAg, 0,6480 g. — Trouvé : As 0/0 15,13; Ag 0/0, 65,39. — II. Subst., 0,5810 g.; S^3As^2, 0,1446 g.; ClAg, 0,5050 g. — Trouvé : As 0/0, 15,16; Ag 0/0, 65,38, — III. Subst., 0,5457; SO^4Ba, 0,7725. — Trouvé : S 0/0, 19,40. — Calculé pour AsS^3Ag^3 : As 0/0, 15,11 ; S 0/0, 19,45; Ag 0/0, 65,43.

Nous sommes donc bien en présence du thiolarsénite triargentique.

Le précipité jaune cristallin a été également isolé, essoré, lavé et séché dans le vide. C'est une substance qui se présente sous la forme de petits prismes, d'apparence rhombique.

A l'analyse, nous avons trouvé :

Analyse. — Subst., 0,4748 g.; $As^2O^7Mg^2$, 0,1730 g.; ClAg, 0,3197 g. — Trouvé : As 0/0, 17,58; Ag 0/0, 50.65. — II. Subst., 0,5091 g.; $As^2O^7Mg^2$, 0,1856 g.; ClAg, 0,3430 g ; ClK, 0,0891 g. — Trouvé : As 0/0, 17,59; Ag 0/0, 50,68; K 0/0, 9,15. — III. Subst., 0,5246 g.; SO^4Ba, 0,8625 g. — Trouvé : S 0/0, 22,58. — Calculé pour AsS^3KAg^2 : As 0/0, 17,60 ; S 0/0, 22,54; Ag 0/0, 50,67; K 0/0, 9,18.

Les cristaux jaunes sont donc constitués par un sulfoarsénite double de potassium et d'argent de formule AsS^3KAg^2 ou SK^2. $2SAg^2$. S^3As^2.

Suivant la concentration primitive de la solution de thiolarsénite de potassium, on obtient soit le thiolarsénite triargentique, soit le thiolarsénite biargentique monopotassique.

Nous nous sommes demandé quelle était la valeur de la concentration limite, au-dessous de laquelle on obtenait l'un des sels, au dessus de laquelle on obtenait l'autre sel. Il est relativement facile de fixer cette limite. Pour cela, il suffit de verser une solution titrée de nitrate d'argent dans des solutions de sulfoarsénite de potassium de concentrations connues. Tant que l'on se trouve au-dessus de la limite, le nitrate d'argent donne un précipité noir qui jaunit rapidement par agitation. Dès que la concentration limite est atteinte, le précipité noir persiste. Du nombre de cm^3 de nitrate d'argent employé pour atteindre ce but, on déduit la proportion de sulfoarsénite restant en solution et, par conséquent, la valeur limite de la concentration.

Dans une première expérience, on est parti d'une solution à 168 grammes de sulfoarsénite tripotassique par litre. La limite a été atteinte pour 56,70 grammes.

Dans une deuxième expérience, on s'est servi d'une liqueur renfermant par litre 105 grammes du même sel. On a trouvé comme limite 57,10 grammes.

De ces expériences, on peut conclure que la concentration limite est représentée par 0,27 molécule par litre.

Au dessous de cette valeur, c'est le précipité noir qui se forme; au dessus, c'est le précipité jaune.

Le thiolarsénite triargentique peut s'obtenir cristallisé. Il suffit d'opérer par fusion. Dans un mortier, on mélange de façon intime du sulfure d'arsenic et du sulfure d'argent, dans la proportion

d'une partie du premier pour trois parties du second. Le tout est placé dans un creuset solidement fermé et chauffé fortement, jusqu'à fusion complète de la masse. On laisse refroidir lentement. On reprend par très peu d'eau. On obtient une liqueur jaune rougeâtre, trouble, dont se séparent rapidement de petits cristaux prismatiques, d'un rouge sombre. On recueille ces cristaux, on les lave et on les sèche. Leur analyse donne les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0,6041 g. ; S^3As^2, 0,1502 g. ; ClAg, 0,5250 g. — Trouvé : As 0/0, 15,14 ; Ag 0/0, 63,35.

Cette composition correspond bien à celle du thiolarsénite triargentique.

Le sel jaune double de potassium et d'argent obtenu précédemment, se décompose lentement à froid, au contact de l'eau. Peu à peu il se transforme en thiolarsénite triargentique noir, amorphe. A l'ébullition, le phénomène est plus rapide et on obtient le sel triargentique rouge sombre, cristallisé.

Si l'on abandonne ces liqueurs à elles-mêmes, pendant des temps prolongés, des précipités de coloration rougeâtre plus ou moins accentuée se forment lentement au sein d'une masse jaune, d'aspect caséeux. Il nous a été impossible de séparer ces différents produits de transformation. L'examen microscopique nous a montré dans ce caillot l'existence de cristaux, les uns noirâtres, les autres rougeâtres.

Nous n'avons pas réussi à préparer directement, par double décomposition et à froid, le métathiolarsénite d'argent. Suivant la concentration, on obtient soit le sulfoarsénite triargentique noir, soit le sel double de potassium et d'argent jaune.

A chaud, et dans des conditions bien définies, il est possible d'obtenir ce métasulfoarsénite d'argent.

A une solution concentrée de sulfure de potassium, on ajoute une quantité calculée de sulfure d'arsenic de façon à obtenir le métasulfoarsénite de potassium. On évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On place alors dans une étuve à air chaud portée à 140°. On fait arriver dans le sirop, par petites quantités, une solution saturée de nitrate d'argent, en proportions telles qu'à une molécule de sulfoarsénite de potassium corresponde une molécule de nitrate d'argent. Le sirop, primitivement jaune d'or, devient rouge et finalement rouge brun. On laisse refroidir lentement. On reprend la masse solide par le minimum d'eau bouillante. Il se sépare de très petites aiguilles que l'on essore et que l'on sèche rapidement. Ces cristaux sont constitués par AsS^2Ag :

Analyse. — I. Subst., 0,4815 g.; S^3As^2, 0,2396 g.; ClAg, 0,2796 g. — Trouvé : As 0/0, 30,32 ; Ag 0/0, 43,63. — II. Subst., 0,5044 g.; S^3As^2, 0,2510 g.; ClAg, 0,2930. — Trouvé : As 0/0, 30,35; Ag 0/0, 43,69. — III. Subst., 0,5881 g.; SO^4Ba, 1,1116 g. — Trouvé : S 0/0, 25,91. — Calculé pour AsS^2Ag : As 0/0, 30,37 ; S 0/0, 25,92 ; Ag 0/0, 43,70.

Ces cristaux de méta sulfoarsénite d'argent se décomposent très rapidement au contact de l'air; il y a transformation en un précipité noir.

tance blanche cristallisée. Ce sel représente un orthosulfoarsénite double de potassium et de zinc. Sa formule correspond à AsS^3ZnK.

Analyse. — I. Subst., 0,5444 g.; S^3As^2, 0,2430 g.; SZn, 0,1922 g.; ClK, 0,1470 g. — Trouvé : As 0/0, 27,20; Zn 0/0, 23,69; K 0/0, 14,14. — II. Subst. 0,4280 g.; SO^4Ba, 1,0877 g. — Trouvé : S 0/0, 34,82. — Calculé pour AsS^3ZnK : As 0/0, 27,22; S 0/0, 34,84; Zn 0/0, 23,74; K 0/0, 14,19.

Abandonné à lui-même, au contact d'un excès d'eau, ce précipité se transforme en orthosulfoarsénite jaune, cristallisé :

Analyse. — I. Subst., 0,5802 g.; S^3As^2, 0,2650 g.; SZn, 0,3150 g. — Trouvé : As 0/0, 27,85; Zn 0/0, 36,43. — II. Subst., 0,4274 g.; SO^4Ba, 1,1122 g. — Trouvé : S 0/0, 35,65.

Nous n'avons réussi à préparer ni le méta, ni le pyrosulfoarsénite de zinc.

* * *

Les thiolarsénites de plomb sont très voisins des précédents. Dans les liqueurs étendues d'orthothiolarsénite de potassium, l'addition d'une solution de nitrate de plomb provoque l'apparition d'un précipité brun marron d'orthosulfoarsénite de plomb, répondant à la formule $(AsS^3)^2Pb^3$. Ce précipité est amorphe. L'analyse a donné les résultats relatés ci-dessous :

Analyse. — I. Subst., 0,7422 g.; S^3As^2, 0,1895 g.; SPb, 0,5527 g. — Trouvé : As 0/0, 15,56; Pb 0/0, 64,49. — II. Subst., 0,5010 g.; SO^4Ba, 0,7285 g. — Trouvé : S 0/0, 19,92. — Calculé pour $(AsS^3)^2Pb^3$: As 0/0, 15,58; S 0/0, 19,96; Pb 0/0, 64,48.

Au contraire, dans les solutions concentrées d'orthothiolarsénite alcalin, l'adjonction ménagée de nitrate de plomb produit un précipité jaune orangé, cristallisé en petits prismes. Le sel formé est un orthothiolarsénite double de potassium et de plomb.

Sa formule est AsS^3KPb :

Analyse. — I. Subst., 0,6462 g.; S^3As^2, 0,1902 g.; SPb, 0,3700 g.; ClK, 0,1150 g. — Trouvé : As 0/0, 17,93; Pb 0/0, 49,58; K 0/0, 9,28. — II. Subst., 0,5014 g.; SO^4Ba, 0,8415 g. — Trouvé : S 0/0, 22,99. — Calculé pour AsS^3KPb : As 0/0, 17,98; S 0/0, 23,01; Pb 0/0, 49,64; K 0/0, 9,37.

Ce sel double, abandonné au contact de l'eau, se décompose et se transforme en orthosulfoarsénite triplombique.

Il a été impossible de réussir la préparation d'autres sels.

* * *

Avec les sels de manganèse, on obtient des résultats encore analogues.

Dans les solutions étendues d'orthosulfoarsénite de potassium, les sels de manganèse donnent un volumineux précipité amorphe, rose. Ce précipité s'oxyde rapidement. Il est impossible de l'isoler à l'état pur, même en s'entourant de multiples précautions. Par analogie avec les sels des séries précédentes, on peut admettre que ce précipité est constitué par de l'orthosulfoarsénite de manganèse de formule $(AsS^3)^2Mn^3$.

Dans les solutions concentrées de sulfo arsénite alcalin, les sels de manganèse déterminent un précipité volumineux, dense, grenu, rose. Rapidement essoré, ce précipité nous a donné, à l'analyse, des résultats qui lui font assigner la formule AsS^3MnK ; c'est un orthosulfoarsénite double de potassium et de manganèse.

Analyse. — I. Subst., 0,5054 g. ; S^3As^2, 0,2345 g. ; SMn, 0,1630 g. ; ClK, 0,1420 g. — Trouvé : As 0/0, 28,27 ; Mn 0/0, 20,36 ; K 0/0, 14,72. — II. Subst., 0,4382 g. ; SO^4Ba, 1,1577. — Trouvé : S 0/0, 36,19. — Calculé pour AsS^3MnK ; As 0/0, 28,30 ; S 0/0, 36,22 ; Mn 0/0, 20,71 ; K 0/0, 14,76.

Ce précipité, au contact de l'eau, subit une décomposition assez rapide, qui le transforme en une substance rouge, cristallisée, qui est de l'orthothiofarsénite de manganèse de formule $(AsS^3)^2Mn^3$:

Analyse. — I. Subst., 0,5506 g. ; S^3As^2, 0,2673 g. ; SMn, 0,2830 g. — Trouvé : As 0/0, 29,58 ; Mn 0/0, 32,45. — II. Subst., 0,4021 g. ; SO^4Ba, 1,1113 g. — Trouvé : S 0/0, 37,87. — Calculé pour $(AsS^3)^2Mn^3$: As 0/0, 29,60 ; S 0/0, 37,89 ; Mn 0/0, 32,50.

En résumé les sels de zinc, de plomb, de manganèse donnent soit l'orthosulfoarsénite trimétallique, soit l'orthosulfoarsénite bimétallique monopotassique. Ce dernier sel, laissé en présence d'un léger excès d'eau, subit une décomposition qui le transforme en sel trimétallique, cristallisé. Cette réaction peut se résumer dans l'équation suivante :

$$3AsS^3KM = AsS^3K^3 + (AsS^3)^2M^3$$

dans laquelle M représente un radical métallique bivalent.

* * *

Avec les sels de nickel, de cobalt et de fer, on observe des phénomènes très voisins, à savoir que l'addition d'une solution de l'un de ces sels à une liqueur étendue d'orthosulfoarsénite alcalin produit un précipité noir, volumineux, amorphe. Il est impossible de faire l'analyse de ces précipités ; ils sont en effet très oxydables et se décomposent avec rapidité. Par analogie, on peut admettre que l'on se trouve en présence d'orthosulfoarsénites trimétalliques.

Si la dissolution de sulfoarsénite alcalin est concentrée, la réaction se passe différemment :

1° Avec les sels de cobalt, on obtient tout d'abord un précipité noirâtre, qui par agitation devient vert, puis se dissout complètement en donnant une liqueur d'un vert intense.

2° Avec les sels de nickel et de fer, on obtient également un précipité noir, qui se dissout et communique à la liqueur une coloration brunâtre.

La séparation de ces précipités est impossible.

* * *

En résumé, la série des thiolarsénites correspondant aux métaux étudiés est assez homogène ; la réaction de double décomposition se fait normalement.

Si l'on s'adresse aux sels de cuivre et de mercure, les phénomènes diffèrent totalement. Les réactions de double décomposition se font bien, mais elles sont immédiatement suivies de réactions de réduction. Nous nous proposons d'étudier ces thiolarsénites de cuivre et de mercure.

(Travail du Laboratoire de Chimie Générale Pharmaceutique et Toxicologie. Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.)

N° 164. — Diagnose de l'acide acétique; par J. DŒUVRE.

(28.8.1933.)

La recherche qualitative de l'acide acétique peut être effectuée par réduction par le magnésium et l'acide chlorhydrique à l'état d'aldéhyde acétique, lequel est caractérisé par la réaction de Rimini-Simon.

Il existe peu de méthodes commodes et rapides pour la recherche qualitative de l'acide acétique, et nous avons pensé à effectuer la diagnose de cet acide en le transformant en aldéhyde acétique dont la caractérisation est facile, en particulier, au moyen de la réaction de Rimini-Simou.

La réduction de l'acide acétique en aldéhyde correspondant est obtenue par l'action du magnésium et d'un acide (Fenton) (1); cet acide peut être l'acide acétique lui-même : dans ce cas, une grande partie de l'acide passe à l'état de sel de magnésium, et il est préférable d'employer un acide minéral : l'acide chlorhydrique, par exemple. Le remplacement du magnésium par du zinc pur n'a pas donné de résultats positifs, même en ajoutant des traces de Cl^2Hg et de CuO.

L'aldéhyde acétique formé est décelé par la belle coloration bleue qu'il donne par l'action d'une solution diluée de nitroprussiate de sodium et de la pipéridine (2 à 5).

Pour opérer, on emploie deux ballons de Wurtz de 30 cm³ accouplés; l'un d'eux est surmonté d'un tube à robinet, l'autre reçoit 5 cm³ d'eau permettant un barbotage des gaz dégagés et est placé dans un récipient contenant de l'eau glacée.

Essai I. — Dans le premier ballon, on met 0,5 g. de magnésium en petit bâtonnet — la tournure de magnésium donne lieu à une réaction trop vive — et 1 cm³ d'acide acétique : il se produit une attaque très modérée; on fait couler lentement 5 cm³ d'une solution de ClH obtenue à partir de l'acide concentré dilué de son

(1) Fenton, *J. chem., Soc.*, 1907, t. 91, p. 687; Fenton et Sisson, *J. chem. Soc.*, 1908, t. 94 (1), p. 243.
(2) Simon, *C. R.*, 1897, t. 125, p. 1105; *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 19, p. 297
(3) Rimini, *Gazz. chim. ital.*, 1900, t. 30 (I), p. 279.
(4) Lewin, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, t. 32, p. 3388.
(5) Dœuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 1102.

volume d'eau, le dégagement gazeux devient rapide et entraîne l'aldéhyde formé qui se condense partiellement dans le deuxième ballon; durée d'addition : 20 minutes. On prélève 2 cm³ de l'eau de barbotage, on ajoute 2 gouttes de nitroprussiate de sodium à 1 0/0, puis une goutte de pipéridine : il se produit uue coloration bleue persistant pendant plusieurs minutes.

Essai II. — 2 cm³ d'acide acétique et 0,5 g. de magnésium en petit bâtonnet sont mis en contact : l'attaque est lente; on fait couler 4 cm³ d'eau — durée 20 minutes — et la réaction s'accélère, on caractérise l'éthanal comme dans le premier essai.

Il a été signalé que le propanai donnait — quoique plus faiblement — la même coloration que l'éthanal (3, 4). Nous avons reconnu que ce premier aldéhyde, même en quantité importante, ne donne une réaction positive que si l'on emploie suffisamment de nitroprussiate, ex. : 2 cm³ d'eau additionnés d'une goutte de propanai pur, de 2 gouttes de nitroprussiate à 1 0/0 et d'une goutte de pipéridine ne donnent pas de coloration. C'est seulement en augmentant la quantité de nitroprussiate (10 gouttes) que l'on fait apparaître une coloration bleu violacé présentant une certaine différence avec la teinte bleu d'azur donnée par l'éthanal.

En outre, une coloration bleue est donnée par l'acroléine (4), les aldéhydes crotonique et tiglique (5); ce dernier aldéhyde exige, comme le propanal, l'emploi d'une certaine quantité de nitroprussiate. Si ces aldéhydes non saturés existaient en présence d'acide acétique, on isolerait celui-ci par l'intermédiaire d'un de ses sels. Dans une recherche originale, il sera donc nécessaire d'effectuer la diagnose de l'acide acétique sur une fraction soigneusement rectifiée afin d'éloigner la plus grande partie des acides propionique, acrylique, crotonique et tiglique qui, éventuellement présents, pourraient subir une réduction conduisant aux aldéhydes correspondants.

(Laboratoire de Chimie générale. Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 165. — III. Etudes des carbures 1-bromo-2-acétyléniques; par TCHAO YIN LAI.

(15.9.1933.)

En éthérifiant les alcools primaires α-acétyléniques au moyen du pentachlorure de phosphore, nous avons préparé, avec un bon rendement, une série de carbures 1-bromo-2-acétyléniques. Sur ces mêmes alcools, nous avons essayé l'action de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe, mais on n'obtient que des carbures éthyléniques dibromés provenant de l'addition d'une molécule de BrH sur la triple liaison. Sur les carbures acétyléniques bromés obtenus, nous avons étudié successivement l'action de Cl^2Hg, l'hydrogénation catalytique, l'action du Na, du Mg, des organomagnésiens et enfin du dérivé sodé des carbures acétyléniques vrais. Ces études nous ont montré la grande mobilité de l'atome de brome dans ces composés et nous ont permis de mettre au

point une méthode générale pour préparer : 1° des carbures β-diacétyléniques; 2° des carbures γ-diacétyléniques; 3° des carbures acétyléniques disubstitués.

I. — Préparation des carbures 1-bromo-2-acétyléniques.

Les carbures 1-bromo-2-acétyléniques étaient des corps peu connus puisque au moment où nous commencions nos recherches, l'unique représentant de ces composés était le propyne α-bromé préparé pour la première fois par Henry (1) en éthérifiant l'alcool propargylique au moyen du tribromure de phosphore. Depuis, malgré l'intérêt que ces composés peuvent présenter au point de vue synthèses chimiques, ils ont été entièrement délaissés ; cette lacune est due certainement à la difficulté d'obtention de ces corps, puisqu'on ne peut guère concevoir d'autre méthode de préparation que l'éthérification des alcools primaires α-acétyléniques, corps difficiles à préparer eux-mêmes, avec un bon rendement.

Ayant réussi à préparer, d'une façon commode, ces alcools (2), nous avons voulu étudier, de plus près, leur éthérification en vue de les transformer en carbures 1-bromo-2-acétyléniques. Par suite de la présence de la triple liaison dans la molécule, l'agent d'éthérification devrait être choisi de telle sorte qu'il donne le moins possible de produits d'addition. Aussi le choix est-il très limité; en dehors du tribromure de phosphore, qui est certainement le meilleur réactif pour ce genre de réaction, on pouvait envisager l'emploi de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe, qui, comme nous le savons, permet d'éthérifier l'alcool allylique, sans donner de produit d'addition. Mais les essais que nous avons faits dans ce sens, ne nous ont pas donné le résultat espéré, parce que à froid l'éthérification ne se fait pas, et à chaud, elle est accompagnée d'une fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison.

Les travaux de Henry ont mis en évidence le très mauvais rendement de la réaction d'éthérification de l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore. Lespieau (3) a essayé d'absorber l'acide bromhydrique naissant en opérant en présence de CO^3K^2. Certainement par suite de l'hétérogénéité du milieu, cet artifice s'est montré peu efficace. C'est alors que Kirrmann (4) a remplacé le carbonate par de la pyridine anhydre. Il a pu ainsi obtenir, avec un rendement de 80 0/0 du bromure de propargyle à partir de l'alcool propargylique.

En reprenant l'étude de la méthode de Kirrmann, pour l'appliquer à l'éthérification d'autres alcools primaires α-acétyléniques, nous avons constaté que, si on laisse tomber du Br^3P dans l'alcool à éthérifier, le rendement en bromure acétylénique est meilleur qu'en opérant d'une manière inverse, ceci est dû à ce fait que

(1) Henry. *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1872, t. 5, p. 453, 569; t. 6, p. 729.
(2) Voir les notes de l'auteur publiées antérieurement au *Bulletin*.
(3) Lespieau, *Ann. Chimie*, 1894 (7), t. 2, p. 286.
(4) Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 698.

l'alcool étant toujours en excès, le Br^3P a moins de chance de se décomposer et de donner de l'acide bromhydrique. C'est ainsi que le rendement moyen de nos opérations se trouve porté à 60-70 0/0 au lieu de 50-60 0/0.

Pour avoir une réaction aussi complète que possible, nous avons toujours employé un excès de Br^3P (25 0/0).

Nous devons signaler encore l'importance d'un bon lavage sur le rendement en bromure, surtout pour ceux à poids moléculaire élevé. C'est ainsi que dans le cas de la préparation du bromo-1-dodécyne-2, nous avons constaté qu'au cours d'une préparation, où la solution éthérée contenant le bromure n'a été lavé que deux fois avant la distillation, le rendement n'a été que de 40 0/0; le liquide noircit avant que la température atteigne le point d'ébullition tandis que dans une autre opération où le lavage a été fait avec grand soin le liquide garde sa teinte brune jusqu'à la fin de la distillation, et le rendement est alors porté à 60 0/0.

Bromo-1-pentyne-2 : $CH^3CH^2C{\equiv}C\text{-}CH^2Br$.

Ce corps a été préparé à partir de l'alcool éthylpropargylique de la manière suivante :

Dans un ballon à 300 cm³, à deux tubulures latérales, portant un réfrigérant ascendant et une boule à brome, nous mettons rapidement 15 g. d'alcool éthypropargylique, 15 g. d'éther anhydre et 1 g. de pyridine anhydre. D'autre part, nous pesons directement dans la boule à brome et très rapidement 20 g. de Br^3P (théorie 16 g.) que nous avons laissé tomber goutte à goutte, sur l'alcool. Dès la première goutte, il y a production d'une fumée blanche dans le ballon et d'un précipité blanc pulvérulent dans le liquide réactionnel. Au bout d'un certain temps, quand toute trace d'humidité a disparu dans le ballon, ce phénomène cesse. Pendant toute la d'addition, une agitation est nécessaire, car un échauffement intense se produit et il est indispensable de refroidir le ballon dans l'eau froide. On termine la réaction par un chauffage au bain-marie pendant 3 heures. Une couche dense, visqueuse, jaune orangée se sépare dans le fond du ballon. On laisse refroidir à l'abri de l'humidité et on jette le tout sur 800 cm³ d'eau. Le bromure tombe au fond. On décante, on lave les eaux-mères à l'éther. Les solutions éthérées, réunies, sont lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et distillées. Nous avons obtenu 17 g. d'un liquide incolore passant intégralement à 147-148° sons 754 mm. L'analyse montre que c'est bien le bromo-1-pentyne-2 ou bromure d'éthylpropargyle. Le rendement en ce bromure, par rapport à l'alcool mis en œuvre est de 65 0/0.

C'est un liquide incolore quand il est fraîchement distillé, mais jaunissant rapidement à la lumière. Il a une odeur particulière, différente de celle de ses homologues supérieurs que nous avons eu l'occasion de préparer. Il est lacrymogène.

Analyse. — Subst., 0,2153 g.; BrAg, 0,2743 g. — Trouvé : Br 0/0, 54,20. — Calculé pour C^5H^7Br ; Br 0/0, 54,39, Eb_{754} : 147-148°; n_D^{24} = 1,4983; d_4^{24} = 1,373; R. M. trouvée : 31,24; R. M. calculée : 31,20.

Bromo-1-octyne-2 : $CH^3(CH^2)^4C{\equiv}C\text{-}CH^2Br$.

En suivant le même mode opératoire, nous avons préparé, à partir de 15 g. d'alcool amylpropargylique, additionné de 15 g. d'éther et 1 g. de pyridine et 11 g. de Br^3P, 12 g. de bromo-1-octyne-2. Le rendement en bromure par rapport à l'alcool est de 55 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2345 g.; BrAg, 0,2327 g. — Trouvé : Br 0/0, 42,22. — Calculé pour $C^8H^{13}Br$: Br 0/0, 42,53; Eb_{11} : 92-93°; $n_D^{16} = 1{,}4927$; $d_4^{17} = 1{,}208$; R. M. trouvée : 45,39 : R. M. calculée : 45,00.

Bromo-1-nonyne-2 : $CH^3(CH^2)^5C{\equiv}C\text{–}CH^2Br$.

50 g. d'alcool hexylpropargylique + 50 g. d'éther anhydre et 1 g. de pyridine ont été traités par 50 g. de Br^3P. On a obtenu, dans les mêmes conditions que les expériences précédentes 40 g. de bromo-1-nonyne-2 ou bromure d'hexyl-propargyle, bouillant à 112-114° sous 9 mm. Le rendement en bromure par rapport à l'alcool atteint 55 0/0.

Analyse. — Subst., 0,3105 g. ; BrAg, 0,2861 g. — Trouvé : Br 0/0, 39,12. — Calculé pour $C^9H^{15}Br$: Br 0/0, 39,40. Eb_9 : 112-114°; $n_D^{17} = 1{,}4901$; $d_4^{17} = 1{,}185$; R. M. trouvée : 49,60, R. M. calculée : 49,61.

Bromo-1-dodécyne-2 : $CH^3(CH^2)^8C{\equiv}C\text{-}CH^2Br$.

Le traitement de 42 g. d'alcool nonylpropargylique préalablement dissous dans 45 g. d'éther, par 25 g. de Br^3P, en présence de 2 gr. 5 de pyridine, nous a donné 33 g. de bromo-l-Dodécyne-2 corps liquide bouillant à 131-132° sous 7 mm. Rendement 60 0/0.

Analyse. — Subst. 0,7401 g. ; BrAg, 0,5620. — Trouvé : Br 0/0, 32,49. — Calculé pour $C^{12}H^{21}Br$: Br 0/0, 32,65. Eb_7 : 131-132°; $n_D^{20} = 1{,}4828$; $d_4^{17} = 1{,}093$; R. M. trouvée : 64,42; R. M. calculée : 63,52.

Bromo-1-phénylpropyne-2 : $C^6H^5C{\equiv}C\text{-}CH^2Br$.

Nous avons préparé avec un rendement de 70 0/0, 13 g. de bromo-l-phénylpropargyle, à partir de 13 g. d'alcool phénylpropargylique + 10 g. d'éther + 1 g. de pyridine et traité par 13 g. de Br^3P. Il se distingue de ceux de la série aliphatique par sa grande densité, son fort indice et une exaltation moléculaire assez élevée. Il est légèrement lacrymogène.

Analyse. — Subst., 0,2535 ; BrAg, 0,2464 g. — Trouvé : Br 0/0, 41,35. — Calculé pour C^9H^7Br : Br 0/0, 41,00. Eb_6 : 107-108°; $n_D^{19} = 1{,}625$; $d_4^{19} = 1{,}413$; R. M. trouvée : 48,82; R.. M. calculée, 46,32; E. M. = 2,5.

H. — Caractères et propriétés.

Tous ces bromures (jusqu'à C^{12}) sont des corps liquides. Ils ont tous une odeur plus agréable et plus accentuée que l'alcool géné-

rateur; cette odeur va en s'adoucissant quand le poids moléculaire augmente, c'est ainsi que le bromure en C^5 est fortement lacrymogène tandis que les bromures en C^8, C^9, C^{12}, etc., ont une odeur agréable et très persistante et n'irritent plus la peau que par contact direct. Vis-à-vis de la lumière, ils sont tous très sensibles, se brunissant rapidement.

Nos études sur la triple liaison nous ont montré :

1° que tous les bromures fixent par molécule une molécule de Cl^2Hg, cette fixation se faisant plus rapidement quand le réactif est en solution aqueuse;

2° Que l'hydrogénation catalytique, avec le palladium colloïdal sur amidon comme catalyseur, ne donne pas l'hydrogénation sélective comme ce qui a été signalé par Bourguel. Nous avons trouvé que l'hydrogène arrache le brome avant de s'additionner à la triple liaison et donne comme produit final, le carbure saturé (5).

Nos études sur l'atome de brome nous ont montré sa très grande réactivité et nous ont permis de mettre au point une méthode générale pour préparer, d'une part, les carbures β-diacétyléniques et d'autre part, des carbures γ-diacétyléniques. Nous exposons les résultats de ces études dans les deux notes suivantes.

(Laboratoire de Chimie générale. Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 166. — Synthèses des carbures β-diacétyléniques; par TCHAO YIN LAI.

(15.9.1933.)

En faisant réagir le dérivé sodé des carbures acétyléniques vrais sur les carbures 1-bromo-2-acétyléniques, nous avons préparé une série de carbures β-diacétyléniques aliphatiques. Ces mêmes expériences faites avec le magnésien acétylénique, n'ont donné aucun résultat : même en portant la température de réaction à 110° pendant 6 heures, nous n'avons jamais pu faire entrer en réaction ces magnésiens avec les bromures. Nous avons préparé : le diheptynylméthane, l'heptynyloctynylméthane, le dioctynylméthane et le diundécynylméthane.

Partie théorique.

Les carbures β diacétyléniques sont des corps peu connus, le seul représentant de la série étant le diphénéthynylméthane, préparé par Grignard et Lapeyre (1) en faisant réagir l'iodure de méthylène sur le bromure de phénéthynylmagnésium. Mais le rendement est très mauvais (de l'ordre de 8 0/0 env. par rapport au carbure mis en œuvre). Ayant pu préparer avec un rendement satisfaisant les carbures 1-bromo-2-acétyléniques, à partir des

(5) Pour plus de détail, voir thèse d'Etat de l'auteur, Lyon, 1932.

(1) Lapeyre, Thèse, 1930, Lyon.

alcools primaires α-acétyléniques, nous avons pensé que l'action des magnésiens acétyléniques ou du dérivé sodé de ces mêmes carbures nous donnerait facilement les carbures β-diacétyléniques, suivant l'équation :

$$\left.\begin{array}{l} R.C\equiv C.MgBr \\ R.C\equiv C.Na \end{array}\right\} + R'C\equiv C.CH^2Br \longrightarrow R.C\equiv C.CH^2.C\equiv C.R$$

L'expérience nous a montré que seul le dérivé sodé des carbures acétyléniques vrais permet de réaliser ce genre de synthèses, encore faut-il opérer à 140°, tandis que des magnésiens acétyléniques ne réagissent pas, même à la température d'ébullition du toluène pendant 6 heures. Par contre le magnésien des alcoyles saturés réagit facilement sur nos bromures, même à la température ordinaire et donne naissance à des carbures acétyléniques disubstitués ; c'est ainsi qu'en faisant réagir le bromure d'amylpropargyle sur le bromure d'éthylmagnésium nous avons obtenu avec un rendement presque quantitatif, le propylamylacétylène. Cette réaction généralisée, constituera une des meilleures méthodes de préparation des carbures acétyléniques disubstitués : $R-C\equiv C-R'$ (R et R' pouvant être quelconques).

Le rendement en carbures β-diacétyléniques est toujours très faible (de l'ordre de 20 0/0 par rapport au bromure mis en œuvre). Pourtant le dosage de Br^- dans l'eau de décomposition du produit de réaction montre que 80-90 0/0 du bromure a réagi sur le dérivé sodé. Ce faible rendement est dû non seulement à la forte résinification au cours de leurs préparations, mais aussi à la formation des carbures tri- ou tétraacétyléniques provenant de l'action du bromure acétylénique restant encore libre sur le dérivé sodé du carbure β-diacétylénique déjà formé :

$$R.C\equiv C.CH(Na).C\equiv C.R + R.C\equiv C.CH^2Br \longrightarrow (R.C\equiv C)^2CH.CH^2.C\equiv C.R$$

$$(R.C\equiv C)^2CH.CH^2.C\equiv C.R + R.C\equiv CNa \longrightarrow (R.C\equiv C)^2C(Na)CH^2.C\equiv C.R$$

$$(R.C\equiv C)^2C(Na)CH^2C\equiv C.R + R.C\equiv C.CH^2Br \longrightarrow (R.C\equiv C)^2C(CH^2C\equiv C.R)^2$$

Nous avons essayé de préparer quelques carbures β-diacétyléniques arylaliphatiques ou symétriques avec deux noyaux aromatiques, mais ces essais n'ont jamais réussi. Que nous fassions réagir le bromure de phénylpropargyle sur le dérivé sodé des carbures acétyléniques aliphatiques, ou, inversement si nous faisons réagir le bromure de la série aliphatique sur le dérivé sodé du phénylacétylène, le résultat est toujours le même : la soudure des deux molécules se fait toujours moins bien ici que dans la série aliphatique, dans les mêmes conditions opératoires, et comme produit final, nous n'avons jamais obtenu que des résines, ce qui démontre que : 1° L'atome de brome du bromure de phénylpropargyle est moins mobile que celui des bromures de la série aliphatique ; 2° les carbures β-diacétyléniques possédant un ou deux noyaux aromatiques en α par rapport à la triple liaison sont encore plus fragiles que ceux de la série aliphatique.

Nous avons préparé nos dérivés sodés en employant l'amidure de sodium comme agent de sodation (2). En effet, quand on emploie le sodium métallique (3) il reste toujours un peu de ce métal protégé par le dérivé sodé. Ce reste de sodium réagit alors sur le bromure avec une vitesse beaucoup plus grande que celle de ce même bromure sur le dérivé sodé et donne naissance à des carbures γ-diacétyléniques (4) qu'il est impossible de séparer de leurs isomères β. L'emploi de l'amidure finement pulvérisé supprime cet inconvénient.

Pour établir la formule de constitution de nos carbures, nous avons fait réagir l'ozone sur l'un d'entre eux : le diheptinylméthane. L'isolement et la caractérisation de l'acide malonique sous forme de son sel d'argent d'une part, et de l'acide hexanoïque d'autre part, fixent sans aucune ambiguïté possible, la position relative de ces deux triples liaisons et confirment bien la formule que nous attribuons à ces corps.

En vue de contrôler si le $-CH^2-$ central d'un carbure β-diacétylénique aliphatique présenterait une acidité (5) comparable à celle de son homologue diaromatique, tel que le diphénéthynylméthane, étudié par Grignard et Lapeyre (6) nous avons effectué une série d'expériences sur le diheptinylméthane dans les mêmes conditions opératoires que ces auteurs (7). Nous avons trouvé que l'acidité est de 0,57 à 35° et 1,32 à 80°. Comme les exp. de Grignard et Lapeyre avaient montré que l'acidité du diphéuéthynylméthane est respectivement de 0,95 et 1,81, on voit que le radical phényle renforce nettement l'acidité des hydrogènes centraux.

Partie expérimentale.

A. *Préparations des carbures β-diacétyléniques.*

Diheptynylméthane ou pentadécadiyne-6-9

$$CH^3(CH^2)^4C{\equiv}C.CH^2.C{\equiv}C.(CH^2)^4CH^3$$

Préparation du dérivé sodé de l'heptyne. — Dans un ballon d'un litre à trois tubulures, muni d'un agitateur à joint de mercure,

(2) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 137.
(3) Moureu et Delange, *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. **27**, p. 363.
(4) Voir la note suivante : « Synthèse des carbures γ-diacétyléniques ».
(5) Nous appelons « acidité » de la molécule, le rapport du volume d'éthane dégagé, au volume total d'éthane que libérerait la réaction complète d'un atome d'hydrogène du CH^2 central.
(6) *Loc. cit.*
(7) Cette méthode est basée sur ce fait que les deux atomes d'hydrogène centraux de ces carbures β-diacétyléniques, étant très mobiles, ont la faculté de déplacer le radical éthyle du bromure d'éthylmagnésium et donnent naissance à l'éthane qui se dégage :

$$R.C{\equiv}C.CH^2.C{\equiv}C.R + C^2H^5MgBr \longrightarrow C^2H^6 + R.C{\equiv}CH(MgBr).C{\equiv}C.R$$
$$R.C{\equiv}C.CH(MgBr).C{\equiv}C.R + C^2H^5MgBr \longrightarrow C^2H^6 + C.C{\equiv}C.C(MgBr)^2C{\equiv}C.R$$

C'est par le volume d'éthane dégagé que l'on détermine l'acidité de ces carbures.

d'un réfrigérant ascendant et d'une boule à brome, nous avons introduit 5 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé sous du xylène et 400 g. de xylène anhydre ; nous y avons laissé tomber 16 g. d'heptyne à la température de 60°. Le dégagement de l'ammoniac commence aussitôt et se maintient très régulier pendant toute la durée de l'addition. La masse s'épaissit dans le ballon, nous mettons alors en marche l'agitateur et maintenons la température à 60° pendant 6 heures. On obtient dans ces conditions une masse gélatineuse de couleur jaune paille, constituée par de l'heptyne sodé ; c'est sur lui, dans le même appareil, que nous faisons réagir directement le bromure d'amylpropargyle.

Action du bromure d'amylpropargyle. — Sur le dérivé sodé obtenu nous avons laissé tomber lentement 22 g. de bromure d'amylpropargyle et nous avons chauffé à 130° pendant 6 heures en maintenant une agitation continuelle. Le contenu du ballon se sépare alors en deux couches ; la couche liquide, supérieure, est fortement brune, tandis que la couche inférieure est constituée par une masse brune pulvérulente. L'essai du liquide à la flamme sur la toile de cuivre ne décèle plus que des traces de brome. Nous jetons le tout sur l'eau glacée, nous obtenons deux couches. Le dosage de l'ion brome dans la couche aqueuse indique que 95 0/0 de bromure a réagi. La solution xylénique, fortement brune, est lavée soigneusement avec SO^4H^2 dilué, puis avec CO^3HNa et de l'eau distillée. Après dessiccation sur Cl^2Ca, nous avons distillé sous un vide de 4 mm. Nous avons obtenu, d'abord 4 g. d'un liquide passant à 134-136°, puis 1 g. d'un liquide passant à 150-152°, le thermomètre monte alors sans aucun palier, quelques gouttes d'un liquide fortement brun distillent encore, puis le contenu du ballon se solidifie complètement comme du brai. L'analyse de la portion 134-136° montre que c'est bien le diheptynylméthane cherché ; la portion 150-152°, trop faible, ne nous a pas permis de déterminer sa nature. Le rendement en carbure par rapport au bromure propargylique est de 15 0/0.

Analyse. — Subst., 0,1680 g.; CO^2, 0,5421 g.; H^2O, 0,1800 g. — Trouvé : C 0/0, 88,01; H^2 0/0, 11,90. — Calculé pour $C^{15}H^{24}$: C 0/0 88,24 ; H^2 0/0, 11,76; $Eb_4 = 134\text{-}136°$; $n_D^{21} = 1,4693$; $d_4^{21} = 0,84$. — R. M. trouvée : 67,84. — R. M. calculée : 67,54.

Dioctynylméthane ou heptadécadiyne-7-10

$$CH^3(CH^2)^5C{\equiv}C.CH^2.C{\equiv}C.(CH^2)^5CH^3$$

Dans le même appareil et en suivant le même mode opératoire que dans l'opération précédente, nous avons préparé d'abord le dérivé sodé de l'octyne, en employant 2 g. d'amidure de sodium et 9 g. d'octyne; puis nous avons fait réagir sur ce dérivé sodé, 10 g. de bromure d'hexylpropargyle. Le chauffage à 140° a duré 5 heures. Après décomposition dans l'eau et traitement habituel, nous avons obtenu d'abord 2 g. env. d'un liquide jaune passant entre 150-155° sous 6 mm, puis le thermomètre monte rapidement et continuelle-

ment jusqu'à 230° sans qu'il distille rien; par refroidissement le contenu du ballon laisse déposer des cristaux baignés dans une grande quantité de résine brune foncée et il nous a été impossible de les isoler convenablement. L'analyse, quoique mauvaise, de la portion 150-155°, montre que c'est bien le dioctynylméthane. Le rendement en ce carbure, par rapport au bromure mis en œuvre atteint à peine 18 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2515 g.; CO^2, 0,8027 g.; H^2O, 0,2850 g. — Trouvé : C 0/0, 87,04 ; H^2 0/0, 12,59. — Calculé pour $C^{17}H^{26}$: C 0/0, 87,93 ; H^2 0/0, 12,07 ; Eb_6 = 150-155° ; $n_D^{19} = 1,4700$; $d_4^{19} = 0,84$. — R. M. trouvée, 76,89. — R. M. calculée : 76,75.

Heptynyloctynylméthane ou hexadécadiyne-6.9

$CH^3(CH^2)^4C{\equiv}C.CH^2.C{\equiv}C.(CH^2)^5CH^3$

Sur le dérivé sodé obtenu à partir de 5 g. d'amidure de sodium et 25 g. d'octyne, nous avons fait réagir 13 g. de bromure d'amylpropargyle. Le chauffage à 140° a duré 9 heures. Le produit brun obtenu nous a donné, par distillation sous 15 mm, 3 g. d'heptynyloctynylméthane passant à 169-170° et tout le reste du ballon est résinifié. Le rendement est de 20 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2150 g.; CO^2, 0,6899 g.; H^2O, 0,2214. — Trouvé : C 0/0, 87,50; H^2 0/0, 11,44. — Calculé pour $C^{16}H^{26}$: C 0/0, 88,07 ; H 0/0, 11,93 ; Eb_{15} : 169-170° ; $n_D^{18} = 1,4694$; $d_4^{18} = 0,845$. — R. M. trouvée : 72,16. — R. M. calculée : 72,14.

Diundécynylméthane ou tricosadiyne-10-13

$CH^3(CH^2)^8C{\equiv}C.CH^2.C{\equiv}C.(CH^2)^8CH^3$

Nous avons laissé tomber, en une seule fois, 24 g. de bromure de nonylpropargyle sur le dérivé sodé d'undécyne, obtenu à partir de 4 g. d'amidure de sodium et 17 g. d'undécyne. Le chauffage à 140° a duré 8 heures. La décomposition dans l'eau donne deux couches. Le dosage de l'ion brome dans la couche aqueuse montre que 93 0/0 du bromure a réagi. La couche xylénique fortement brune, après lavage et séchage a été distillée dans un vide très poussé pour chasser le xylène. Le résidu de distillation huileux et visqueux, se prend en masse dans un mélange réfrigérant de glace et sel ; il se liquéfie de nouveau, à la température ordinaire et tient en suspension 0,5 g. env. d'un corps solide que nous avons isolé par essorage sous le vide. La recristallisation de ce produit dans le xylène donne un produit fondant à 67-69°. Nous n'avons pas pu en faire son analyse, par suite de la trop faible quantité de matière disponible, mais nous soupçonnons que ce soit le triundécynylméthane dissymétrique (undécynyl-12-tétracosadiyne-10.14) provenant de l'action du bromure de nonylpropargyle sur le dérivé sodé du diundécynylméthane formé dans la première phase de réaction. L'autre partie du produit, recristallisé dans l'alcool absolu, donne avec difficulté un g. d'un corps solide jaune que nous n'avons pas

pu purifier complètement. Il fond entre 26-31°. Nous n'avons pas pu en faire l'analyse ni déterminer ses constantes, parce qu'au cours de ces recristallisations et essorages répétés, effectués à 2-3°, une certaine quantité d'eau a été absorbée par le corps et quand nous essayons de le dessécher dans un dessiccateur à acide sulfurique dans le vide, le liquide brunit rapidement et ne cristallise plus même en refroidissant à — 10° — 12°. Mais par analogie avec la réaction des autres bromures propargyliques sur le dérivé sodé des carbures acétyléniques nous pouvons affirmer que c'est certainement le diundécyuylméthane cherché.

B. *Etudes des carbures β-diacétyléniques.*

a) *Action de l'ozone sur le diheptynylméthane.* — 1 g. de diheptynylméthane et 20 cm³ de tétrachlorure de carbone pur et sec sont placés dans le premier ozoniseur (8). 20 cm³ de CCl^4 sont placés dans le second ozoniseur pour arrêter, en cas de besoin, le diheptynylméthane entraîné. Dès le début du passage de l'ozone, l'absorption de ce gaz par le carbure n'est pas complète (9). Au bout de 9 heures de passage de l'ozone, le liquide devient vert olive avec des petits cristaux blancs sur la paroi du tube ozoniseur. Le liquide est transvasé et distillé sous le vide sans chauffage pour chasser tout le CCl^4. On obtient alors un liquide verdâtre, très visqueux que nous avons décomposé par la glace. La solution aqueuse obtenue est fortement acide. Nous l'avons neutralisée en présence de phtaléine et nous y avons ajouté un excès de NO^3Ag. Il se forme alors immédiatement un précipité blanc que nous avons isolé et analysé :

Analyse. — Subst., 0,3654 g.; ClAg, 0,3268 g. — Trouvé : Ag 0/0, 67,30. — Calculé pour $(C^3H^2O^4)Ag^2$: Ag 0/0, 67,91.

On a donc bien le malonate d'argent. L'eau résiduelle, fortement acidulée, abandonne un liquide huileux, rougeâtre qui est facilement soluble dans la potasse. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond à i-5°. C'est l'acide hexanoïque.

La caractérisation de ces deux acides nous démontre d'une façon indiscutable non seulement la formule de constitution du diheptynylméthane, mais aussi celle de tous les autres carbures β-diacétyléniques obtenus par un processus semblable.

b) *Détermination de l'acidité des deux hydrogènes centraux.* — Ces mesures ont été faites avec l'appareil qui est en service depuis

(8) L'appareil que nous avons utilisé pour produire de l'ozone, se compose de 3 tubes de Berthelot doublés plongeant dans des bocaux de verre contenant de l'acide sulfurique. Ils sont montés en série pour le passage du courant ainsi que pour le passage de l'oxygène. Le courant utilisé, provenant d'un transformateur, est de 8000 volts env. Cet appareil nous permet d'avoir une teneur en ozone de 7 0/0 avec une vitesse de passage de l'oxygène de 2 litres à l'heure.

(9) Cette constatation est en accord avec les exp. de BRUS et PEYRESBLANQUES qui signalent aussi cette absorption incomplète. Voir *C. R.*, 1930, t. 190, p. 685.

longtemps dans le laboratoire de M. Grignard pour l'étude sur la mobilité d'hydrogène des corps organiques (10). C'est une modification de l'appareil de Zerewitinoff (11). Nous avons fait deux séries d'expériences sur le diheptynylméthane, l'une à 35°, l'autre à 80°. Nous avons trouvé qu'à la température ordinaire, l'acidité est nulle; à 35°, elle est de 0,57 et à 88°, elle est de 1,32, la valeur maximum étant 2. Voici les résultats de nos expériences.

1re exp. : température de l'opération : 35°; solvant employé : éther; prise d'essai : 0,1955 g. ; éthane dégagé : 12 cm³ ; éthane théorique pour une acidité de 1 : 21 cm³; acidité : 0,57. — 2e exp. : température de l'opération : 80°; solvant employé : éther + benzène; prise d'essai : 0,1755 g. ; éthane dégagé : 25 cm³; éthane théorique pour une acidité de 2 : 38 cm³ ; acidité : 1,32.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lyon.)

N° 167. — Synthèses des carbures γ-diacétyléniques aliphatiques symétriques, par TCHAO YIN LAI.

(15.9.1933.)

Dans ce travail, on a étudié la préparation des carbures γ-diacétyléniques symétriques en faisant réagir le Mg ou le Na sur les carbures 1-bromo-2-acétyléniques. Quand on fait réagir le Mg sur ces bromures α-acétyléniques, il se forme bien un magnésien mixte, mais par suite de la très grande réactivité de l'atome de brome du bromure qui lui donne naissance, il réagit immédiatement sur lui et donne un carbure γ-diacétylénique. L'action de Na sur ces mêmes bromures ne donne des carbures γ-diacétyléniques que quand il est en défaut, autrement, on obtient des γ-énynes. L'action de l'ozone sur les carbures γ-diacétyléniques nous a permis de déterminer leur constitution tandis que l'action de Na nous a démontré la possibilité d'isomériser ces carbures γ-diacétyléniques en leur isomère β.

Partie théorique.

Jusqu'à nos jours, une méthode générale de préparation des carbures γ-diacétyléniques fait absolument défaut, le seul moyen d'obtention de l'unique représentant de cette série de composés est basé sur le traitement du tétrabromure-1.2.5.6-hexane par la potasse alcoolique ou l'amidure de sodium ; le dérivé tétrabromé provenant de la fixation du brome sur le diallyle qui est obtenu lui-même par action du Mg sur le bromure d'allyle. On ne peut guère songer à appliquer cette méthode à la préparation des autres carbures γ-diacétyléniques, par suite, non seulement de la rareté des homologues supérieurs du bromure d'allyle, mais aussi de l'action isomérisante de la potasse ou de l'amidure de sodium qui empêche l'obtention d'un carbure pur exempt de ses isomères.

(10) Voir Thèse Lapeyre, *loc. cit.* et Thèse Delarue, 1933, Lyon.
(11) Pour plus de détail, voir Thèse de l'auteur.

Nos études sur les bromures d'alcoylpropargyles nous ayant montré la grande réactivité de leur atome de brome, il est à prévoir que l'action du sodium sur ces bromures nous donnerait, par duplication de la molécule, les carbures γ-diacétyléniques suivant la réaction de Wurtz. Nos expériences nous ont montré que cette réaction donnerait bien les carbures γ-diacétyléniques symétriques, si on prenait la précaution d'employer un défaut de Na par rapport au bromure ; autrement, l'excès du Na, en réagissant sur l'eau, au moment de décomposer le produit de réaction dans ce milieu, donnerait de l'hydrogène naissant qui hydrogénerait une des deux triples liaisons et donnerait naissance à un carbure γ-ényne. C'est ainsi que nous avons obtenu, en faisant réagir le bromure d'amylpropargyle sur un excès de Na, l'heptynylhepténylethane, dans lequel la présence de triple et de double liaison est décelée au moyen de l'ozone, tandis qu'un défaut de Na sur le bromure de nonylpropargyle nous a donné le diundécynyléthane, produit de réaction normale.

En étudiant l'action de Mg sur nos bromures, nous avons mis au point une deuxième méthode de préparation des carbures γ-diacétyléniques, beaucoup plus générale et facile que la précédente. La réaction est la suivante :

$$2R.C{\equiv}C.CH^2Br + Mg \longrightarrow R.C{\equiv}C.CH^2.CH^2.C{\equiv}C.R$$

En faisant réagir le Mg sur les bromures α-acétyléniques, notre première intention était de préparer le magnésien de ces carbures ; mais la mobilité du brome dans ces bromures est tellement grande que quel que soit le procédé employé : que nous fassions réagir le Mg sur le bromure, en présence du réactif antagoniste (en suivant le procédé de Zaytzeff et Barbier) ou en opérant en solution très diluée en présence de Mg très divisé et avec une agitation énergique (en suivant le procédé de Gilman) (1), nous n'avons jamais pu isoler le magnésien libre, car le bromure acétylénique, restant libre encore, réagit immédiatement sur lui et donne ainsi le produit de duplication (du radical) c.-à-d. les carbures γ-diacétyléniques. Le rendement en carbure par rapport au bromure est assez bon (de l'ordre de 50-60 0/0 env.).

L'action du magnésium sur le bromure de phénylpropargyle nous a montré, une fois de plus, que l'atome de brome de ce bromure aromatique est moins actif que celui de ses homologues de la série aliphatique, parce que la duplication de la molécule n'est pas immédiate.

Sur les carbures γ-diacétyléniques obtenus, nous avons étudié l'action de l'ozone d'une part, et l'action de l'amidure de sodium d'autre part.

L'action de l'ozone sur le diheptynyléthane nous a permis de démontrer la position γ de ses deux triples liaisons ; nous avons trouvé, en effet, les acides succinique et hexanoïque comme produits de décomposition de l'ozonide formé. La constitution de tous nos

(1) Gilmann et Glumphy, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1322.

carbures γ-diacétyléuiques se trouve ainsi démontrée sans aucune ambiguïté possible.

L'action de l'amidure de sodium sur les carbures γ-diacétyléniques nous a permis de démontrer la possibilité d'isomériser ces carbures en leur isomère β, tout comme les carbures acétyléniques disubstitués s'isomérisent en carbures acétyléniques vrais sous l'influence du même réactif. Nous avons été guidés par cette idée que le pouvoir isomérisant de l'amidure de sodium est dû à sa tendance à former un dérivé insoluble avec les carbures acétyléniques vrais. On passe ainsi d'une réaction équilibrée à un système irréversible :

$$R.C{\equiv}C.CH^3 \rightleftarrows R.CH^2.C{\equiv}CH \xrightarrow{NH^2Na} R.CH^2.C{\equiv}CNa$$

C'est en quelque sorte la même chose qu'en chimie minérale lorsqu'on transforme un système réversible en système irréversible en précipitant une solution saline au moyen d'un réactif approprié. Puisque les hydrogènes centraux de nos carbures β-diacétyléniques ont le pouvoir de déplacer le radical éthyle du bromure d'éthylmagnésium, ils pourront certainement déplacer le radical NH^2 de l'amidure de sodium et donner un dérivé sodé. Dès lors, à une température suffisamment élevée, les carbures γ-diacétyléniques pourraient s'isomériser en β-diacétyléniques, sous l'action de l'amidure de sodium. Les résultats de nos expériences ont pleinement vérifié notre prévision, puisque nous avons constaté en traitant le diundécynyléthane par l'amidure de sodium à 160-170°, un dégagement de NH^3 correspondant à 60 0/0 de la théorie (pour la transformation totale du γ en β), ce dégagement ne peut être expliqué que par l'isomérisation du γ en β. Seulement par suite de la très grande fragilité des carbures β-diacétyléniques, ils se résinifient immédiatement dès leur formation de sorte que nous n'avons plus trouvé, comme produit de réaction, qu'une résine noire, de laquelle nous n'avons rien pu extraire.

Partie expérimentale.

A. *Préparation des carbures γ-diacétyléniques,*

Diheptynyléthane ou hexadécadiyne-6.10.

$$CH^3(CH^2)^4.C{\equiv}C.CH^2.CH^2.C{\equiv}C.(CH^2)^4CH^3$$

Dans un appareil classique pour la préparation du magnésien ordinaire, nous avons mis 2 g. de Mg et 30 g. d'éther anhydre, puis nous y avons laissé tomber un peu de bromure d'amylpropargyle contenu dans une boule à brome, un chauffage d'une demi-heure au bain-marie a été nécessaire pour amorcer la réaction. Alors nous y avons ajouté, goutte à goutte, le reste des 16 g. du bromure d'amylpropargyle. L'attaque du Mg continue sans chauffage. Au bout de peu de temps le contenu du ballon jaunit et se sépare en 2 couches. Pour faciliter l'attaque du Mg par le bromure, nous

avons agité le ballon pendant tonte la durée de la réaction. Malgré cette précaution, la réaction n'a pas été complète au bout de 5 heures de chauffage. Le produit de décomposition dans l'eau sulfurique, après neutralisation, lavage et séchage sur Cl^2Ca, a été distillé sous 10 mm. de pression. Nous avons obtenu, à côté de 2 g. de bromure n'ayant pas réagi, 4 g. d'un liquide bouillant à 157-158° que l'analyse et l'ozonisation ont démontré être le diheptynyléthane, tout le reste est résinifié. Le rendement en diheptynyléthane par rapport au bromure disparu, atteint 50 0/0.

Analyse. — Subst., 0,2594 g.; CO^2, 0,8384 g.; H^2O, 0,2732 g. — Trouvé : C 0/0, 88,15; H 0/0, 11,70. — Calculé pour $C^{16}H^{26}$: C 0/0, 88,07; H 0/0, 11,93. Eb_{10} : 157-158°; $n_D^{22} = 1,4686$; $d_4^{17} = 0,846$. — H. M. trouvée : 72,04 ; R. M. calculée : 72,08.

Dioctynyléthane ou octadécadiyne-7.11.

$$CH^3(CH^2)^5C{\equiv}C.CH^2.CH^2.C{\equiv}C(CH^2)^5CH^3$$

En conduisant l'expérience tout à fait de la même manière que pour le diheptynyléthane, nous avons fait réagir 15 g. de bromure d'hexylpropargyle sur 2,4 de Mg, couvert de 50 g. d'éther anhydre. Le traitement habituel nous a donné 5,5 g. de dioctynyléthane bouillant à 167-168° sous 7 mm. Le rendement atteint 70 0/0.

Analyse. — Subst., 0,1900 g.; CO^2, 0,6142 g.; H^2O, 0,2110 g. — Trouvé : C 0/0, 88,28; H 0/0, 12,34. — Calculé pour $C^{18}H^{30}$: C 0/0, 87,81 ; H 0/0, 12,19. — Eb_7 : 167-168° ; $n_D^{19} = 1,4698$; $d_4^{19} = 0,84$. — R. M. trouvée : 81,48 ; R. M. calculée : 81,37.

Diundécynyléthane ou tétracosadiyne-10-14.

$$CH^3(CH^2)^8C{\equiv}C.CH^2.CH^2.C{\equiv}C(CH^2)^8CH^3$$

a) *L'action du Mg sur le bromure de nonylpropargyle.* — Nous avons fait réagir 10 g. de nonylpropargyle sur 1 g. de Mg en présence de 10 g. d'éther anhydre. La réaction s'amorce encore plus difficilement ici, un chauffage de 1 h 1/2 a été nécessaire pour avoir le trouble caractéristique de la formation du magnésien. Le chauffage à 35° a duré 6 heures. Après la décomposition dans l'eau, nous avons dosé dans cette dernière la teneur en ion brome: ce dosage nous a montré qu'il y a 75 0/0 de bromure qui a réagi. La solution éthérée, débarrassée de la plus grande partie de l'éther abandonne des cristaux par l'addition d'alcool ; ces cristaux, recristallisés dans un mélange d'alcool et d'éther, fondent à 38,5-39°. L'analyse montre qu'il s'agit bien du diundécynyléthane.

Analyse. — Subst., 0,3465g. ; CO^2, 1,1077 g. ; H^2O, 0,3945. — Trouvé : C 0/0, 87,19 ; H^2 0/0, 12,65. — Calculé pour $C^{24}H^{42}$: C 0/0, 87,27 ; H 0/0, 2,73.

b) *L'action du Na sur le bromure de nonylpropargyle.* — En faisant réagir, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, sur 1 g. de Na granulé, 13 g. de bromure de nonylpropargyle (le sodium

se trouve en défaut), nous avons obtenu une solution vert bleu. Le traitement habituel nous a donné 5 g. d'un corps solide qui, cristallisé deux fois dans un mélange d'alcool et d'éther, fond à 38-39°. Mélangé avec le diundécynyléthane obtenu au moyen du Mg, son point de fusion ne change pas ; donc c'est bien le diundécynyléthane. Le rendement en ce carbure par rapport au bromure mis en œuvre, atteint 57 0/0.

B. *Etudes des carbures γ-diacétyléniques.*

a) *Action de l'ozone.* — En suivant exactement le même mode opératoire que pour le diheptynylméthane (2), nous avons traité 1 g. de diheptynyléthane par l'ozone pendant 9 heures. L'ozonide obtenu, sous forme d'un liquide verdâtre, a été décomposé dans l'eau. La solution aqueuse, limpide, est fortement acide. Nous l'avons divisé en 3 parties auxquelles nous avons fait subir les réactions suivantes : une première partie de cette eau additionnée d'un excès d'ammoniaque, a été évaporée à sec au bain-marie. Le résidu obtenu, couvert d'une pincée de poudre de Zn et chauffé à feu nu, dégage une vapeur qui colore en rouge vineux un copeau de sapin, trempé préalablement dans ClH concentré ; une deuxième partie de la solution aqueuse a été évaporée à sec, le résidu rougeâtre, a été sublimé dans le vide. Nous avons obtenu des fines aiguilles blanches fondant à 117-118°. C'est l'anhydride succinique. Enfin, la troisième partie de la solution aqueuse a été neutralisée par la potasse en présence de phtaléine ; elle précipite alors une solution de Cl^3Fe en rouge brun et le NO^3Ag en blanc. Tous ces faits caractérisent d'une façon certaine l'acide succinique, ce qui nous permet d'affirmer que le corps traité est bien le diheptynyléthane ayant ses deux triples liaisons en γ l'une par rapport à l'autre. Aussi la formule de constitution de tous nos carbures γ-diacétyléniques est-elle bien déterminée.

b) *Action de l'amidure de sodium.* — Dans un ballon à deux tubulures latérales, portant un agitateur à joint de mercure, un réfrigérant ascendant et une boule à brome, nous avons traité 4 g. de diundécylnyléthane par 0,5 g. d'amidure finement pulvérisé ; le solvant employé était du pétrole bouillant à 180-200°. En chauffant le ballon au bain d'huile, nous avons constaté qu'à partir de 140°, le dégagement d'ammoniac commence ; il s'accélère vers 160-170°. Nous avons maintenu cette température pendant 2 h. 1/2. Le dégagement du gaz cesse alors presque complètement. Le dosage de NH^3 dégagé montre qu'il y a au moins 60 0/0 du carbure γ-diacétylénique transformé en son isomère β. La masse obtenue, semi-fluide est noire. Après la décomposition dans l'eau et le traitement habituel, il reste un liquide noir que nous avons distillé sous le vide pour chasser le pétrole. Nous obtenons alors un liquide huileux noir, qui n'abandonne rien, même dans un mélange réfrigérant. Evidemment ceci est dû à une résinification très forte, si ce n'est totale, de nos carbures. Comme nous ne pouvons pas songer à

(2) Voir la communication précédente.

distiller nos carbures, par suite de leur très grande fragilité et de leur point d'ébullition certainement très élevé, nous avons renoncé à toutes investigations plus approfondies, nous nous sommes contentés du dégagement d'ammoniac comme le seul indice de l'isomérisation des carbures γ-diacétyléniques en β-diacétyléniques.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, (Lyon.

N° 168. — Sur le dosage de traces d'arsenic selon la méthode de Cribier. I. Etude expérimentale du mécanisme de la technique; par MM. Henri GRIFFON et Maurice BUISSON.

(28.7.1933.).

La réaction produite par l'hydrogène arsenié sur un papier imprégné de chlorure mercurique n'est devenue d'une application réellement pratique au dosage de quantités très faibles d'arsenic qu'avec le mode opératoire de Cribier (1921). Cependant, nous n'avons pu, en accord avec plusieurs analystes, retrouver exactement les résultats annoncés par cet auteur.

Nous nous sommes alors attachés : 1° à étudier séparément les facteurs susceptibles d'être la cause des différences constatées, et 2° à étudier expérimentalement le double mécanisme complexe de la technique: dégagement de l'hydrogène arsenié et formation de la réaction colorée sur le papier réactif. La première étude pratique a apporté quelques précisions supplémentaires au mode opératoire qui, utilisant un appareil différent de celui de Cribier, donne des résultats satisfaisants, rapprochés de ceux de cet auteur. La deuxième étude théorique a explicité, d'une part, l'allure du dégagement de l'hydrogène, chargé d'hydrogène arsenié, résultant de l'hydrogénation d'une solution arsenicale diluée par des quantités fixes de zinc et d'acide sulfurique, d'autre part le mécanisme qualitatif et quantitatif de la formation de la tache colorée lorsque ce mélange gazeux agit sur le papier réactif.

Le principe des méthodes les plus sensibles de recherche de quantités d'arsenic inférieures au centième de milligramme consiste à libérer l'arsenic de la solution où il se trouve, sous forme d'hydrogène arsénié. Ce gaz est ensuite, ou bien décomposé par la chaleur avec production d'arsenic métalloïdique selon la méthode de Marsh, ou bien amené au contact de papiers imprégnés de sel de mercure ou d'argent avec production de taches jaune brun dans le cas du premier métal, noires dans le second.

La méthode de Marsh a été perfectionnée à l'extrême par Armand Gautier et Gabriel Bertrand. Mais, parce qu'elle fut sans doute initialement utilisée à des fins toxicologiques, elle n'est guère sortie — certainement à tort — du domaine des techniques officielles de la chimie toxicologique légale.

Il n'en est pas de même des techniques basées sur la formation de « taches » sur des papiers réactifs. La réaction de Mayencon et Bergeret produite par le passage de l'hydrogène arsénié sur un papier imprégné de chlorure mercurique a été la plus employée:

elle a suscité plusieurs techniques de recherche de traces d'arsenic. Bien que très sensibles, ces procédés souffraient à leur début du manque de spécificité et de stabilité inhérent au mode d'emploi de la réaction utilisée.

On doit à Cribier d'avoir comblé élégamment ces deux lacunes. La technique qu'il a précisée, considérée comme classique, actuellement en France, a été adoptée par la plupart des auteurs étrangers en ce qui concerne le procédé de stabilisation de la réaction sur papier. D'aucuns lui accordent même une valeur très rapprochée de celle de la méthode de Marsh puisque, comme cette dernière, elle exprime avec une exquise sensibilité et concrétise ses résultats d'une manière spécifique et durable.

La simplicité de sa mise en œuvre jointe à ces caractéristiques et à la possibilité de son utilisation en série nous a fait choisir cette méthode pour effectuer diverses recherches sur la présence de l'arsenic dans certains milieux biologiques.

Cependant, avant de commencer ces recherches, il convenait de nous former par l'expérimentation une opinion personnelle de sa valeur. Ce travail préliminaire qui a consisté, au début, à confronter les opinions de ceux qui s'en sont déjà servi, nous a conduit de proche en proche à étudier de plus près son double mécanisme : libération de l'arsenic et mécanisme proprement dit de la formation des taches.

Nous avons rassemblé dans ce premier mémoire l'exposé de ces considérations et données expérimentales préliminaires.

La technique de Cribier (1) étant décrite dans plusieurs ouvrages classiques, sans parler d'un article et de la thèse de cet auteur, où l'on trouvera toute la bibliographie de la question jusqu'en 1921, nous n'en rappelons ici que les éléments :

On fait dégager, au sein de la solution arsenicale, oxydée par le permanganate de potassium, l'hydrogène résultant de la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc. L'opération est effectuée dans un appareil très simple (*fig.* 1 : A) les gaz $H^2 + AsH^3$ dégagés passent

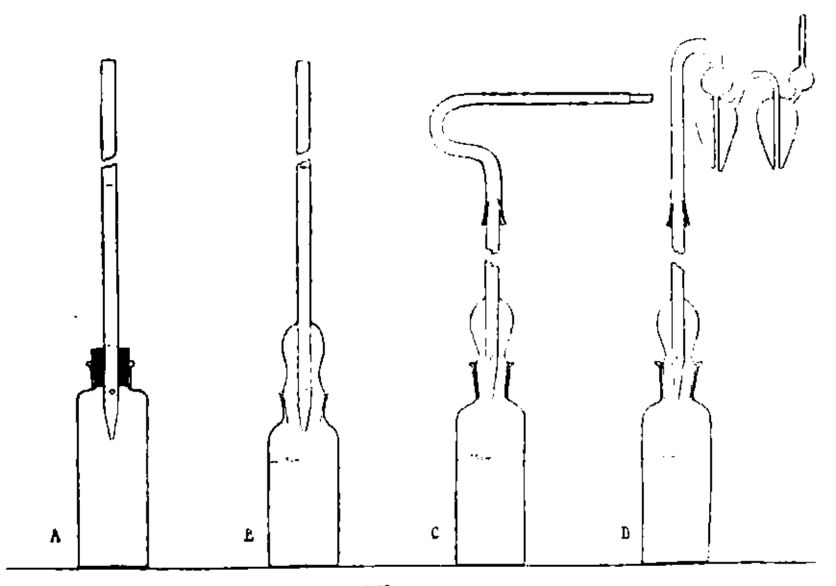


Fig. 1.

sur un rouleau de papier desséchant, puis sur une bandelette de papier de 5 mm. de large imprégnée au préalable d'une solution de bichlorure de mercure et séchée. L'hydrogène arsénié contracte avec le bichlorure de mercure des combinaisons colorées, jaunes ou brunes dont la nature n'est d'ailleurs pas entièrement élucidée, qui après cessation du dégagement gazeux sont intensifiées et fixées par un traitement à l'iodure de potassium. Après lavage et séchage la bande obtenue est comparée à celles d'une gamme étalon établie avec des quantités connues d'arsenic (0,0002 mg. à 0,1 mg. Cribier, *loc. cit.*).

Première partie

Comparaison des résultats obtenus avec la méthode de Cribier par différents auteurs.

Il était permis de penser que différents expérimentateurs d'une technique aussi simple et aussi bien fixée dans ses moindres détails que celle de Cribier obtiendraient des résultats, non seulement très rapprochés les uns des autres mais aussi de ceux de Cribier.

La comparaison des gammes obtenues par Cribier (1), Léonardon et Delépine (2), Thoral (3), Barrai (4), Linard (5), Darniat (6) et nous-mêmes montre cependant qu'il n'en est rien *.

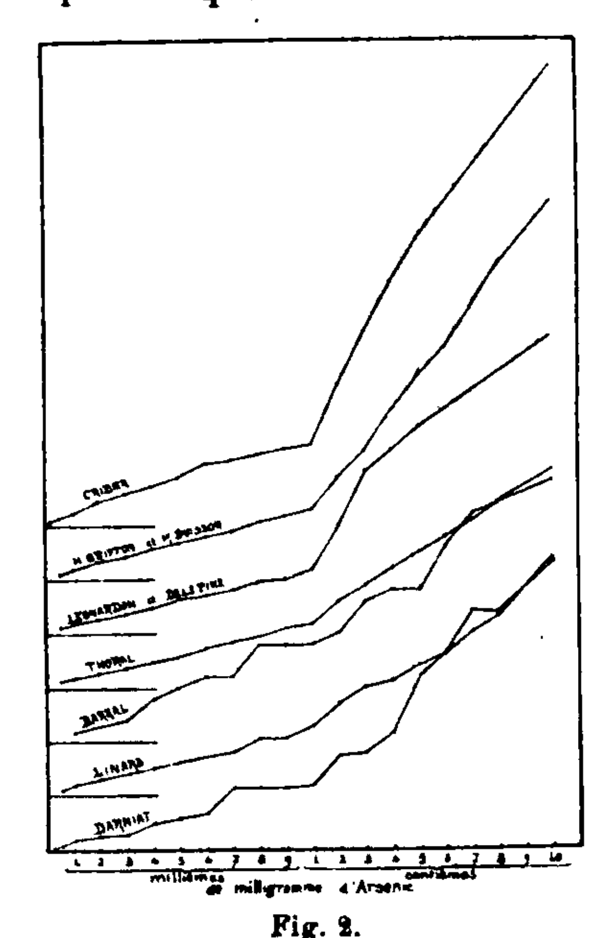


Fig. 2.

(*) Il convient de rappeler que Darniat a déjà émis dans sa thèse des considérations dans ce sens.

Le graphique ci-contre (*fig*. 2), construit en portant en abscisses les quantités d'arsenic et en ordonnées les longueurs des bandes correspondantes, révèle d'une façon expressive que les bandes des différents auteurs sont systématiquement moins longues que celles obtenues par Cribier et qu'elles diffèrent entre elles surtout pour les doses d'arsenic supérieures à 0,01 mg. Il y a lieu de noter, que si quelques échelles montrent une progression régulièrement croissante (Cribier, Léonardon, Thoral et nous-mêmes), d'autres (Barrai, Linard et Darniat) présentent plusieurs bandes consécutives de même longueur alors que Cribier dit : « entre 0,0005 mg. et 0,01 mg., « l'action de 0,001 mg. y est tout à fait perceptible ».

En réalité, ces premières remarques ne suffiront certes pas à condamner la méthode puisqu'il est apparu que chaque opérateur a préparé sa gamme étalon et qu'il lui a comparé des taches obtenues dans les mêmes conditions. Toute sa valeur comparative est ainsi gardée à la méthode.

Darniat, seul analyste à notre connaissance qui ait fait quelques remarques critiques sur la technique de Cribier, afin de pouvoir l'utiliser lui-même en toute connaissance de cause, remarque, par ailleurs que les différences relatives constatées entre les diverses échelles, vont s'atténuant à mesure que décroissent les quantités d'arsenic. Il en conclut « qu'il semble qu'on puisse vraiment se « fier aux données de son échelle étalon pour de très faibles quan- « tités d'arsenic, au-dessous de 0,005 mg. par exemple ».

C'est apparemment, restreindre beaucoup les possibilités de la echnique, révélées nettement par la régularité des gammes établies tpar Cribier (**), Léonardon, Thoral et nous-mêmes.

* * *

Si la technique comparative de Cribier garde tout son intérêt à condition que chaque opérateur prépare lui-même une gamme étalon, il n'est cependant pas inutile de rechercher, rapidement, les causes des différences constatées.

La première remarque qui s'impose est que Cribier dont les résultats sont manifestement les plus parfaits a utilisé un appareil très simple (*fig*. 1 : A), à la portée du plus humble des laboratoires alors qu'on a employé systématiquement, depuis le travail de Léonardon, l'appareil tout en verre (*fig*. 1 : B), plus compliqué, préconisé par cet auteur ainsi que son mode opératoire qui, fixant la température du mélange réactionnel, semble être mieux conçu que celui de Cribier alors que l'expérience montre l'infériorité relative de ses résultats.

Sans vouloir, dès maintenant, entrer dans le détail du mécanisme de la technique, ce point faisant l'objet de la seconde partie de ce mémoire, on peut déjà concevoir que la longueur des taches et leur intensité sont pour une même quantité d'arsenic dans une certaine mesure, comme le dit Cribier lui-même, *proportionnelles à la rapi-*

(**) « Sans qu'il ait eu à recommencer une seule bande ». Thèse, p. 52.

dité du courant gazeux et qae celui-ci doit par suite être réglé d'une manière constante ; c'est ce qui a fait tout naturellement adopter des doses initiales de zinc et d'acide déterminées et fixées pour tous les dosages, afin que les résultats en soient comparables.

Ce point est d'ailleurs identique dans toutes les techniques basées sur le même principe.

Une autre cause possible des différences constatées entre les échelles des divers auteurs peut résider dans la texture même du papier réactif employé, qui fonctionne comme support inerte de la réaction.

On peut tirer de ces considérations que la longueur des bandes est fonction :

1° De la surface d'attaque et de l'activation du zinc ;

2° De la température du mélange réactionnel ;

3° De la texture du papier réactif.

Envisageons rapidement ces trois points.

1° *Zinc.* — D'une façon générale, à la suite de Cribier, on a surtout utilisé le zinc, en aiguilles, fabriqué spécialement pour l'usage de l'appareil de Marsh. Si la fabrication est régulière, la surface d'attaque et la texture sont sensiblement les mêmes pour un même poids de métal, mais elle peut différer selon la provenance.

Le zinc pur en lames a été utilisé par Léonardon.

A côté de « la forme » du zinc, ce métal est nécessairement chimiquement pur, partant inattaquable par l'acide sulfurique et là comme dans la méthode de Marsh se pose la question de son activation.

Or, Cribier, dans sa thèse, consacre un long chapitre à cette question, alors que dans l'article correspondant paru au *Journal de Pharmacie et Chimie*, il n'y fait aucune allusion. Léonardon et Thoral n'en parlent pas.

Darniat signale qu'il a fait quelques essais avec du zinc en morceaux. « L'attaque par l'acide sulfurique dilué est à peine sensible. après plusieurs heures. Mais avec le zinc aiguille, nous n'avons pas eu besoin de recourir à un métal étranger, et pour tous nos dosages le zinc avait complètement disparu en 6 heures environ ».

En réalité, toutes ces variations doivent certainement être rattachées aux remarques trouvées fréquemment dans la littérature qui ont trait aux réactifs, étiquetés purs, pour analyse ou chimiquement purs, dont la pureté laisse trop souvent à désirer. Il est vrai que le plus souvent on se contente d'exiger la pureté d'un réactif *par rapport à l'élément qu'il permet de doser*. Ainsi pour le zinc utilisé ici on exige surtout qu'il soit « exempt de fer et d'arsenic ».

En ce qui nous concerne, au début de ces recherches, le zinc en aiguilles utilisé était rigoureusement passif et nécessitait l'activation, par la suite le zinc de différentes fournitures fut plus on moins activé, ce qui a obligé, pour chaque nouveau flacon à de nombreux essais préliminaires et plus particulièrement l'établissement d'une échelle avec des quantités différentes d'activant (sulfate de cuivre préconisé par Cribier).

2° *Température du milieu réactionnel.* — Cribier laisse se pour-

suivre le dégagement d'hydrogène sans fixer d'une manière quelconque la température du milieu. « Avec les proportions indiquées d'acide et d'eau, écrit-il, l'action sur le zinc reste toujours suffisamment lente pour ne jamais donner sur le papier de tache due à un dégagement d'hydrogène sulfuré par élévation de température. Dans nos multiples essais nous n'en avons jamais observé traces ».

Sans en donner la raison, Léonardon amène avant la réaction la solution sulfurique à 15°, cette température est maintenue ensuite, après l'addition du zinc, en plongeant l'appareil dans de l'eau renouvelée. A la suite de Léonardon ce mode opératoire a été systématiquement suivi par les autres auteurs précédemment cités.

En suivant exactement le mode opératoire de Cribier, avec son appareil, sans refroidissement, nous n'avons jamais observé de dégagement d'hydrogène sulfuré, cependant les taches obtenues ont toujours été systématiquement plus longues que celles de la gamme type de Cribier, mais en même temps plus largement étalées ce qui rendait plus difficile l'appréciation de leur longueur.

3° *Papier réactif*. — D'une façon générale les papiers rugueux donnent des taches terminées nettement, mais un peu plus courtes que celles obtenues avec les papiers à grains très fins. Le papier Whatman à grain lisse préconisé par Cribier a presque toujours été employé.

La texture du papier est sans doute responsable aussi de l'inégalité fréquente pour ne pas dire systématique des taches obtenues au recto et au verso de la bande de papier même lorsqu'elle est rigoureusement disposée dans le tube.

Darniat s'est inquiété de ce fait, que nous avons aussi constaté, alors que tous les autres auteurs sont muets sur ce point et a cherché si, en faisant la moyenne des deux bandes, l'échelle obtenue était meilleure.

Cette inégalité ne semble pas provenir d'une mauvaise disposition du papier car nous l'avons observée avec le tube de dégagement recourbé que nous avons adopté — inspiré de la méthode de Sanger — et qui permet très facilement de donner au papier sa position exacte, mais bien plutôt du papier lui-même. En effet, le papier réactif utilisé ici est du papier à dessin et l'on sait que par suite de sa fabrication spéciale cette sorte de papier présente d'un côté une légère empreinte de la toile sur laquelle la pâte a été déposée alors que l'autre côté — surface libre de la pâte — est plus régulier. Il s'ensuit que la texture n'est pas la même sur les deux faces ce qui s'observe nettement bien qu'atténué sur les papiers lisses.

En marquant d'un signe différent les deux faces du papier et en observant les taches toujours du même côté (celui où elles sont le plus nettes) on élimine ainsi une nouvelle cause d'incertitude.

* * *

Il ressort de ces considérations qu'il est possible d'expliquer les divergences constatées entre les échelles des divers expérimentateurs. En fait il n'apparaît pas indispensable d'en rechercher plus

profondément les causes (*) ; la technique étant essentiellement comparative, il suffira — en suivant aussi exactement que possible le mode opératoire de Cribler, avec éventuellement la modification de Léonardon concernant la température du milieu, et les quelques remarques que nous avons émises sur l'emploi du zinc et du papier réactif — d'opérer toujours de la même façon pour préparer les échelles et effectuer les dosages proprement dits.

* * *

En ce qui nous concerne, nous avons adopté pour appliquer la technique de Cribier l'appareil représenté par la figure 1 : C. Il diffère de l'appareil de Léonardon par son tube de dégagement qu'il a paru plus rationnel de construire en deux parties reliées par un rodage. La portion inférieure qui fait corps avec le bouchon a exactement 10 cm., ce qui permet d'y introduire très facilement le rouleau de papier desséchant.

Quant au tube supérieur mobile, il est recourbé en S et terminé par une partie horizontale de 10 cm. de long et de 5 mm. de diamètre intérieur. Grâce à la courbure supérieure au commencement de laquelle la bande de papier réactif de 5 mm. (**) de large vient très légèrement se coincer il est possible, comme il a été dit, de donner à cette bande la position requise sans aucune difficulté.

Deuxième Partie.

Etude du mécanisme de la formation de la tache dans la technique de Cribier.

La formation d'une tache sur un papier réactif dans des conditions strictement déterminées, toujours identiques à elles-mêmes est le point essentiel d'une technique comme celle de Cribier.

Il nous a paru intéressant d'approfondir le mécanisme de cette formation.

Nous avons d'abord déterminé qualitativement l'allure du phénomène avant d'en faire l'étude quantitative.

Dans les deux cas la recherche a été conduite de la même façon, c'est-à-dire en déterminant périodiquement — pendant des temps égaux à partir de la mise en marche de l'essai réalisé à 15° — le dégagement de l'arsenic, en valeur relative dans le premier cas, en valeur absolue dans le second, et le volume d'hydrogène correspondant c'est-à-dire le débit du courant gazeux pendant chaque période.

1° *Etude qualitative.* — Le principe qui vient d'être énoncé a été réalisé en remplaçant toutes les 5 minutes la bande sensible impressionnée, en même temps qu'était mesuré le volume d'hydrogène dégagé.

(*) Nous avons négligé à dessein la question du rouleau de papier desséchant qu'il est indispensable de confectionner de façon toujours identique et avec le même papier.

(**) Les bandes de papier sont découpées à l'aide d'une machine précise du genre utilisé pour rogner les épreuves photographiques.

l'aide du mode opératoire précédent a été réalisée pour des doses croissantes d'arsenic supérieures à 0 mg. 01. Au-dessous de cette quantité la coloration des bandes obtenues par la décomposition du phénomène est inappréciable, aussi pour ces faibles teneurs nous sommes-nous bornés à déterminer seulement les dégagements d'hydrogène.

On a inscrit dans le tableau ci-contre, en regard de chaque quantité d'arsenic les longueurs des bandes impressionnées obtenues toutes les 5 minutes ainsi que les volumes d'hydrogène dégagés pendant ce laps de temps (mesurés à 18°).

Les expériences ont été poursuivies durant une heure et le volume total d'hydrogène dégagé pendant ce laps de temps a été noté.

TABLEAU I.

Arsenic en mg.		Temps en minutes												Volume total dégagé en cm³ pendant 60'
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	
0,1	B*	63,5	44,5	21	14	12	9	7,5	7		6	5	4,5	
	H**	680	630	380	220	150	110	90	75	50	45	35	30	2.495
0,08	B	47	43	27	17	12	11	8,5	6,5	5				
	H	610	565	400	255	165	130	105	80	65	40	35	35	2.485
0,04	B	15	22	16	11	7,5	5	4	3	2,5	2	1,5	1	
	H	410	505	425	310	225	175	140	110	85	65	55	45	2.550
0,02	B	6	10	8	5	4,5	4	3,5	3	3	2,5	2	2	
	H	390	460	360	290	250	190	150	120	100	75	65	50	2.500
0,01	B	3	7	6	5	4	3,5	3	3	2,5	2			
	H	290	365	335	250	225	200	150	120	95	70	40	30	2.200 (?)
0,005	H	200	310	365	350	280	215	175	150	130	100	90	80	2.465
0,001	H	175	250	280	270	235	215	175	140	120	100	90	80	2.130
0,0001	H	125	180	215	215	205	190	170	150	135	105	100	90	1.890
Néant	H	65	125	160	180	195	185	160	155	140	120	105	95	1.685

B* = Longueur des bandes en mm.
H** = Volume d'hydrogène dégagé en 5 minutes en cm³.

Dans tous les cas, au delà de 60 minutes, la vitesse de dégagement de l'hydrogène diminue de plus en plus et les mesures n'offrent plus d'intérêt, il en est de même pour les taches qui deviennent inappréciables (*).

Les chiffres de ce tableau acquièrent une valeur plus expressive si l'on construit avec eux les courbes des phénomènes qu'ils représentent.

Dans le premier graphique on a fait figurer pour des quantités d'arsenic de 0,01 mg., 0,02 mg., 0,04 mg., 0,08 mg. et 0,1 mg., les courbes des débits d'hydrogène en même temps que celles qui représentent les variations des longueurs des bandes impressionnées. En abscisse sont indiqués les temps ; en ordonnées les débits d'hydrogène mesurés toutes les 5 minutes ; 1 mm. = 10 cm³ et les longueurs des bandes en grandeur réelle.

Le second graphique indique uniquement les courbes de débit d'hydrogène correspondant en premier lieu au dégagement produit par le zinc activé au cuivre, en l'absence d'arsenic, puis en présence

(*) Voir l'étude quantitative et les déductions qui en découlent.

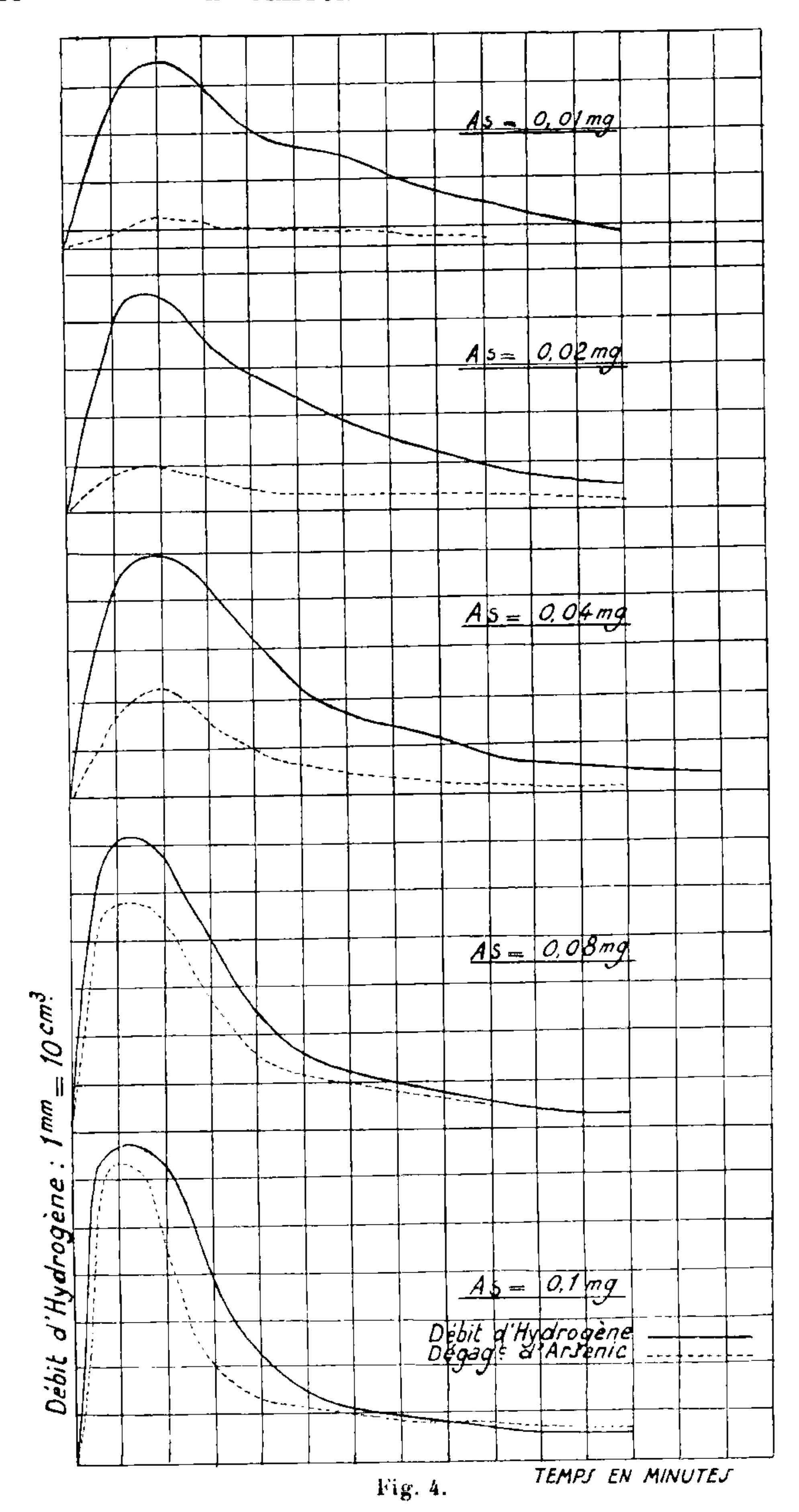

As = 0,01 mg
As = 0,02 mg
As = 0,04 mg
As = 0,08 mg
As = 0,1 mg
Débit d'Hydrogène
Dégag^t d'Arsenic
Débit d'Hydrogène : 1mm = 10 cm³
TEMPS EN MINUTES

Fig. 4.

de quantités croissantes de ce métalloïde. Pour plus de clarté les ordonnées ont été doublées : 1 mm. = 20 cm^3.

Commentaires. — De l'examen du tableau I et des graphiques correspondants (*fig.* 4 et 5), on peut tirer les remarques suivantes :

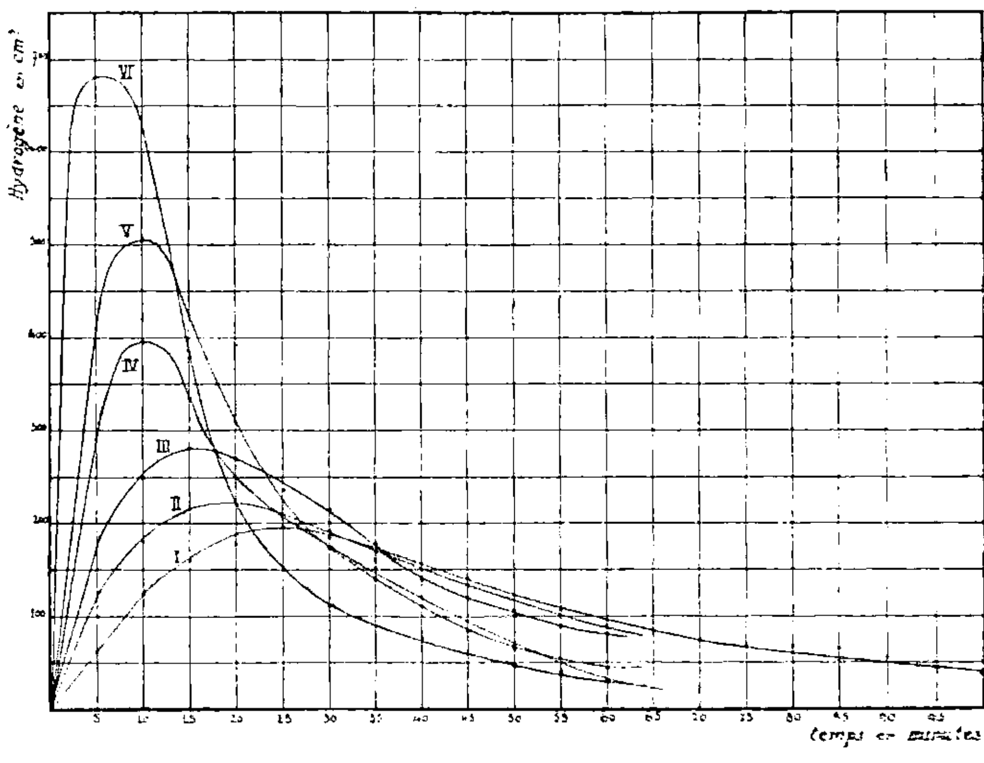


Fig. 5.

1° Le volume total d'hydrogène dégagé pendant un temps déterminé (60 minutes) est en première approximation indépendant de la quantité d'arsenic mise en œuvre ; on peut, aux nombreuses erreurs de lectures près, le considérer comme constant pour les doses supérieures à 0,001 mg d'arsenic.

2° Les courbes de débit d'hydrogène montrent que la vitesse du courant gazeux est d'autant plus grande au début de l'opération que la quantité d'arsenic est plus importante. Nous confirmons ainsi *en le chiffrant*, le fait signalé par Cribier, et observé par la plupart des auteurs, « qu'en présence de quantités d'arsenic un peu fortes le dégagement du courant gazeux est beaucoup plus rapide ».

A ne considérer que *l'augmentation de la vitesse de réaction* du zinc sur l'acide sulfurique on pourrait voir là un processus essentiellement catalytique. Le phénomène est cependant beaucoup plus complexe puisqu'il est fonction de la quantité d'arsenic constituant sous la forme de AsH^3 l'un des produits éliminés de la réaction de formation de ce gaz.

3° L'allure générale des courbes de dégagement d'hydrogène indique une certaine proportionnalité entre l'intensité du phénomène et la quantité d'arsenic qui le provoque. Effectivement, *il y a une relation très nette entre cette quantité d'arsenic et le débit maximum d'hydrogène* (amplitude maximum des courbes). Cette relation est manifeste si on la représente graphiquement en portant en

abscisse les quantités d'arsenic et en ordonnées les débits maximum d'hydrogène (graphique VI). A titre de comparaison on a tracé également les courbes correspondant aux longueurs maximum des taches obtenues dans les expériences précédentes et celles des taches de la gamme étalon.

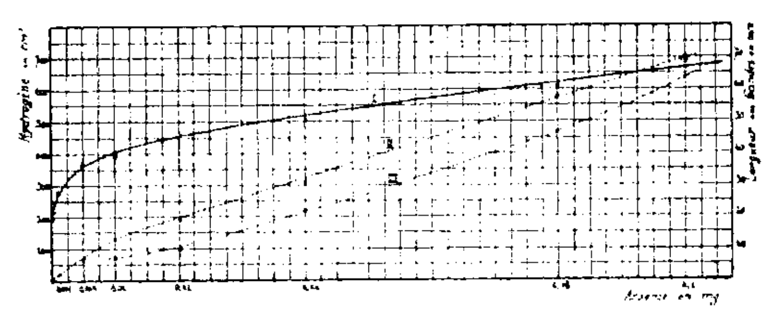


Fig. 4.

4° Le dégagement d'arsenic suit le dégagement d'hydrogène; l'étude qualitative du phénomène indique que la longueur maximum de la tache doit être atteinte au moment du débit maximum d'hydrogène, en un temps qui n'excède pas 15 minutes pour les quantités d'arsenic supérieures à 0,01 mg.

Ce fait a d'ailleurs été vérifié expérimentalement en interrompant des « Cribier » au bout de temps variables, après la mise en marche. On constate ainsi que *systématiquement pour chaque dose d'arsenic les bandes atteignent sensiblement leur maximum de longueur au bout de 15-20 minutes* (*).

La longueur maximum étant atteinte, le dégagement se ralentit ensuite progressivement et l'arsenic vient s'accumuler sur le papier en accentuant l'intensité de la tache de telle façon qu'au bout d'une heure cette action *apparaît comme négligeable dans tous les cas.* Les bandes présentent alors leur maximum d'intensité.

Cribier avait déjà remarqué « que les taches sont beaucoup plus longues et étalées dès le début de l'opération quoique encore très pâles » (*loc. cit.*, p. 54).

5° L'allure asymptotique à l'axe des X de la branche descendante des courbes des dégagements d'hydrogène et d'arsenic laisse supposer que *le dégagement d'arsenic ne doit pas être intégral au cours de l'essai Cribier.*

L'étude de ce point particulier est l'une de celles qui vont faire l'objet du chapitre suivant.

2° *Étude quantitative.* — Si les expériences précédentes ont donné exactement à chaque instant le volume d'hydrogène produit, elles ne nous ont renseigné, en ce qui concerne l'arsenic, que sur l'allure générale du dégagement de ce métalloïde.

(*) Le graphique VI révèle en réalité que le maximum ainsi obtenu est inférieur à la longueur des bandes de la gamme étalon. Cette inexacte concordance peut provenir de ce que les bandes résultant du fractionnement du dégagement sont de faible intensité, particulièrement à leur extrémité et aussi au mécanisme du fractionnement lui-même.

Nous nous proposons maintenant :

a) De compléter ces déterminations par l'étude quantitative du dégagement de l'arsenic en fonction du temps ce qui nous permettra, connaissant par ailleurs le rythme du dégagement d'hydrogène, de calculer à chaque instant l'expression $\frac{As}{H} \times 100$, c'est-à-dire *la concentration de l'arsenic dans l'hydrogène.*

b) De vérifier si, comme le pense Cribier *tout l'arsenic* est dégagé intégralement pendant la réaction.

Méthode utilisée : Dans le premier cas, le problème revient à retenir et à déterminer quantitativement les quantités très faibles d'hydrogène arsenié qui se dégagent de l'appareil pendant des laps de temps successifs de 5 minutes.

Ce point de technique a fait l'objet de nombreux essais qui ont porté sur l'appareillage et l'étude du réactif fixateur de l'hydrogène arsenié. Le principe de la méthode finalement adoptée est le suivant :

1° L'hydrogène arsenié est retenu quantitativement par barbotage dans une très faible quantité de *permanganate de potassium acidifié par l'acide sulfurique.*

2° L'arsenic ainsi fixé sous forme de AsO^4H^3 subit comme en solution pure la technique type de Cribier et la tache obtenue est comparée à la gamme étalon.

L'appareil utilisé est un double barboteur de Cloez de dimensions très réduites. Il est relié à l'appareil à dégagement par un tube vertical rodé. La figure I : D dispense d'ailleurs d'une plus longue description.

Plusieurs réactifs sont susceptibles de retenir l'hydrogène arsenié par barbotage. Le plus utilisé est le nitrate d'argent.

La solution de chlorure mercurique nous a donné d'excellents résultats mais nous avons adopté le barbotage dans la solution de permanganate de potassium acide (*), car ce sel offre l'avantage d'être précisément utilisé pour réaliser l'oxydation de la solution arsenicale (**).

Mode opératoire : La solution sulfurique arsenicale à étudier étant préparée dans l'appareil, le zinc activé est introduit d'un seul coup et le flacon fermé aussitôt avec le bouchon rodé muni à sa partie supérieure du barboteur contenant dans chaque boule environ 3 cm^3 du réactif permanganique suivant :

Solution de permanganate de potassium à 5 0/0..... 50 cm^3.
Acide sulfurique au cinquième..................... 50 cm^3.

Au bout de cinq minutes on remplace le barboteur par un autre préparé d'avance. Ce changement demande un temps qui n'est pas supérieur à 2 secondes ; dans ces conditions la perte de gaz est négligeable. Toutes les 5 minutes on remplace ainsi les barboteurs

(*) Cette opération est d'ailleurs un procédé classique de purification de l'hydrogène.

(**) Nous montrerons dans un mémoire ultérieur tout le parti qu'on peut tirer de la fixation de l'hydrogène arsenié par barbotage dans la solution sulfurique de permanganate pour le dosage de l'arsenic dans les milieux les plus complexes.

construits pour s'adapter exactement sur le même rodage, lubrifié soigneusement.

A titre de précaution le tube de dégagement du barboteur en marche est garni d'une mince bande de papier sensibilisé au bichlorure de mercure qui indiquerait une perte éventuelle d'arsenic.

TABLEAU II.

Variations du rapport $\frac{As}{H}$ en fonction du temps.

Expérience effectuée sur une quantité totale d'arsenic de 0 mg. 03.

Temps en minutes	Longueur des bandes en mm.	Arsenic en mg. dégagé toutes les 5 minutes	Hydrogène en cm^3 dégagé toutes les 5 minutes	Rapport $\frac{As}{H} \times 100$
5	13	0,01	610	164×10^{-5}
10	15	0,015	565	256×10^{-5}
15	13	0,01	400	250×10^{-5}
20	8	0,006	250	240×10^{-5}
25	4	0,003	165	182×10^{-5}
30	3	0,002	130	153×10^{-5}
35	2	0,001	100	100×10^{-5}
40	2	0,001	80	125×10^{-5}
45	2	0,001	65	153×10^{-5}
50	3	0,002	40	500×10^{-4}
55	2	0,001	35	285×10^{-5}
60	5	0,004	35	110×10^{-4}

Dosage de l'arsenic fixé dans les barboteurs. — Voici comment il convient d'opérer pour doser par la méthode de Cribier l'arsenic retenu dans les barboteurs :

La solution permanganique est recueillie directement dans l'appareil de Cribier. Le barboteur est rincé ensuite soigneusement avec la solution sulfurique au cinquième dont on a mesuré 60 cm^3 en s'aidant de quelques gouttes d'eau oxygénée à 100 volumes pour dissoudre le dépôt d'oxydes de manganèse formé. Le rinçage est terminé par quelques centimètres cubes d'eau distillée versés ensuite avec l'acide sulfurique dans l'appareil.

L'excès de permanganate est détruit par addition ménagée d'eau oxygénée diluée en opérant de telle façon qu'il n'y ait finalement ni excès de permanganate ni excès d'eau oxygénée et l'on complète le volume du liquide au trait de jauge. Il ne reste plus qu'à introduire le zinc activé et à conduire l'opération selon les indications de la technique ordinaire.

Résultats : *a*) Dans le tableau ci-contre nous donnons les résultats d'une étude quantitative complète du dégagement d'arsenic et d'hydrogène pour 0,08 mg. d'arsenic.

En regard des quantités d'arsenic, déterminées toutes les 5 minutes sont inscrits les volumes d'hydrogène dégagés dans le même temps.

Une derniere colonne contient les variations, en fonction du temps de la concentration de l'arsenic dans l'hydrogène : $\frac{As}{H} \times 100$.

Commentaires. — Les quantités absolues d'arsenic dégagées pen-

dant des temps égaux subissent sensiblement les mêmes variations que les quantités relatives (*).

C'est lorsque *la vitesse* du dégagement d'hydrogène est la plus grande que la concentration de l'arsenic dans le gaz produit est la plus élevée.

Au bout de 50 à 60 min. de marche la vitesse de dégagement de l'hydrogène est notablement ralentie : 35 à 40 cm³ en 5 min. La quantité d'arsenic dégagée est alors sensiblement nulle.

b) Cribier dit dans sa thèse, au sujet des proportions utilisées d'acide sulfurique et de zinc, générateurs d'hydrogène « que ces quantités assurent un dégagement intégral de l'hydrogène arsenié ».

Or, les expériences précédentes laissent supposer, comme il a déjà été dit qu'il ne doit pas en être exactement ainsi.

En fait, la détermination quantitative (voir tableau III), à l'aide de la technique par barbotage précédemment décrite, de l'arsenic dégagé dans un essai a montré pour quelques expériences réalisées avec des quantités variables du métalloïde que la proportion d'arsenic réellement dégagé sous forme d'AsH^3 dont dépend la tache finale sur le papier sensible oscille entre 20 et 30 0/0 de la quantité totale mise en œuvre (**).

TABLEAU III.

Proportion d'arsenic dégagé dans l'essai Caibier.

Arsenic (en mg.) mis	Arsenic (en mg.) dégagé	Pourcentage As dégagé concourant à la formation de la tache	Arsenic (en mg.) mis	Arsenic (en mg.) dégagé	Pourcentage As dégagé concourant à la formation de la tache
0,1	0,03	30	0,01	0,003	30
	0,03	30		0,003	30
0,05	0,010	20	0,005	0,001	20
	0,015	30			

En même temps qu'ils vérifient notre hypothèse initiale, ces chiffres constituent une démonstration nouvelle de la sensibilité de la technique de Cribier.

Résumé-Conclusion.

Ce travail a été entrepris en vue de vérifier la valeur et d'étudier le mécanisme de la technique de dosage de l'arsenic d'après Cribier.

Ses conclusions sont par suite différentes, selon que la technique est envisagée d'un point de vue pratique ou d'un point de vue théorique.

(*) Pour 0,08 mg. le dégagement maximum se place à 10′ dans l'expérience quantitative au lieu de 5′ dans les essais qualitatifs, sans doute par suite de la résistance légère apportée par le barboteur.

(**) Les expériences ont été poursuivies jusqu'à arrêt total du dégagement, soit pendant 6 à 8 heures.

Nous montrerons ultérieurement comment il convient d'opérer pour dégager sous forme d'AsH^3 d'une solution, tout l'arsenic qu'elle contient.

1° La technique de Cribier est extrêmement sensible et très fidèle. Elle appartient au groupe des méthodes analytiques essentiellement comparatives. A ce titre, il convient pour l'utiliser dans les meilleures conditions d'en suivre exactement les moindres détails dont nous avons fixé quelques-uns.

Il est en particulier absolument nécessaire que chaque opérateur prépare lui-même sa gamme de taches étalons qu'il y a intérêt à renouveler à chaque changement de réactif.

2° L'étude comparée, qualitative et quantitative du dégagement d'arsenic et d'hydrogène a permis de préciser le mécanisme de la formation des taches colorées sur les bandes de papier sensible.

a) Quelle que soit la quantité d'arsenic mise en œuvre (0,1 mg. à 0,0001 mg.) la bande atteint sensiblement *sa longueur maxima* en moins de 20 minutes ; à ce moment la concentration de l'hydrogène arsenié dans l'hydrogène dégagé est maxima. Cependant le dégagement d'hydrogène arsenié est beaucoup plus prolongé ; il concourt alors manifestement à augmenter *l'intensité* des taches par son accumulation progressive sur le papier sensibilisé.

b) Il existe une relation manifeste entre les quantités d'arsenic et le débit maximum d'hydrogène dégagé pour chacune de ces quantités ; cette relation conditionne l'accroissement progressif de la longueur des bandes colorées en fonction de la dose d'arsenic.

La valeur analytique de la méthode de Cribier est ainsi prouvée, autrement que par la préparation expérimentale des gammes de bandes étalons.

c) Contrairement à ce que pensait Cribler, une faible proportion (1/3 au maximum) de l'arsenic mis en œuvre est dégagée au cours du dosage et contribue à la formation de la bande colorée, terme ultime de la technique.

Ce fait constitue une preuve nouvelle de l'extrême sensibilité de la méthode et laisse espérer qu'un procédé du même ordre dans lequel *l'arsenic réagirait quantitativement* serait susceptible d'accroître encore la sensibilité et surtout la précision du dosage de faibles traces de ce métalloïde.

Bibliographie

(1) J. Cribier. Sur la recherche de l'arsenic disséminé dans les médicaments chimiques. *Thèse doct. univ.* (*Pharm.*), Paris 1921. Sur un nouveau procédé de détermination de l'arsenic. *J. Pharm. et Chim.*, 1921, t. **24**, p. 241.

(2) Leonardon et Delépine. Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales. *Bull. Sc. Pharm.*, 1924, t. 31, p. 193.

(3) L. Thoral. Recherches sur la fixation et l'élimination de l'acétylarsan. *Thèse doct. univ.* (*Pharm.*), Lyon 1925.

(4) E. Barral. Précis d'analyse chimique quantitative. Baillière, ed. Paris, 1927.

(5) Linard. Recherches sur l'élimination de l'arsenic. *Thèse doct. univ.* (*Pharm.*), Lyon 1930.

(6) P. Darniat. Recherches sur le passage de l'arsenic dans le lait humain après arsénothérapie. *Thèse doct. univ.* (*Pharm.*), Lyon 1931.

N° 169. — Sur la pyrolyse de l'Huile de Pignon d'Inde, Jatropha Curcas L.; par M[lles] M.-Th. FRANÇOIS et S. DROIT (1).

Historique.

Les anciens auteurs, qui ne possédaient pas les moyens matériels dont nos laboratoires sont actuellement dotés, étaient obligés d'avoir recours, pour établir la composition des principes immédiats, à des procédés quelquefois barbares, mais qui se sont révélés féconds.

Un des moyens d'investigation le plus en honneur fut l'action de la chaleur.

Nicolas Lémery (2) dès la première édition de son « *Cours de Chymie* », en 1675, consacre un chapitre aux « degrez du feu », Chevreul (3) dans ses « *Considérations générales sur l'analyse organique et sur ses applications* » (1824), étudie en détail l'action de la chaleur sèche dans l'analyse organique immédiate. Il distingue trois cas :

1° La matière soumise à l'expérience distille sans altération, ex. : alcool, acide acétique ;

2° La matière soumise à l'expérience se divise en deux portions : l'une se volatilise sans altération, l'autre portion se décompose en plusieurs corps, ex. : acide oxalique, indigo ;

3° La matière soumise à l'expérience s'altère en totalité : amidon, sucre.

A peu près à la même époque (1827) Lecanu et Bussy (4) soumettent de l'huile de ricin à la décomposition pyrogénée et montrent ainsi sa nature particulière (production d'une huile essentielle). C'est seulement en 1845 que Bussy (5) isola l'aldéhyde oenanthylique et en fit l'analyse.

Depuis, de nombreux auteurs se sont attachés à perfectionner l'opération en vue d'améliorer les rendements, car les produits obtenus : oenanthol, alcool isooctylique, acide undécyléniqne, ont trouvé un débouché très intéressant dans l'industrie des parfums (6).

(1) Sur la préparation et les propriétés physiques et chimiques de l'huile voir M.-Th. François et S. Droit. Sur l'huile de *Jatropha Curcas L.*, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p 728 741.

(2) N. Lémery. Cours de Chymie. 1 vol. in-12°, Paris, 1675, p. 24 et suiv.

(3) M. E. Chevreul. Considérations sur l'analyse organique et snr ses applications. 1 vol in-8°, Paris, 1824.

(4) Lecanu et Bussy. Essai chimique de l'huile de ricin, *Journ. de Pharm.*, 1827, t. 10, p. 57-81.

(5) Bussy. Mémoire sur l'aldéhyde oenanthylique (hydrure d'oenanthyle, oenanthol) *C. R.*, 1845, t. 21, p. 84-88.

(6) Voir à ce sujet la revue très documentée de R. Sornet. L'huile de ricin, ses emplois et ses possibilités chimiques, *Rev. de Chim. ind.*, 1929, t, 38, p. 226 et suiv.

Maillot (7), dans sa thèse sur l'étude comparée du Pignon et du Ricin de l'Inde, ne manque pas de rechercher comment les huiles qu'il a extraites des graines se comportent à température élevée (270°); il constate que, tout comme l'huile de ricin, l'huile de *Jatropha Curcas* se scinde en donnant de l'oenanthol.

Plus récemment, dans un certain nombre de communications à l'Académie des Sciences, M. A. Mailhe (8), visant la production de carbures d'hydrogène analogues à ceux qui entrent dans la composition des pétroles naturels, étudie les actions simultanées de la chaleur et de catalyseurs (boulettes d'alumine et de cuivre) sur un certain nombre d'huiles animales, d'huiles végétales, sur la cire et sur l'acide oiéique.

Enfin, MM. R. Delaby et R. Charonnat (9), revenant à des moyens plus ménagés, ont soumis à la pyrolyse des huiles de pépins de raisin et de graines d'Hevea. L'absence de quantités appréciables de produits alcooliques et aldéhydiques dans le distillat, les a conduit à penser que des acides-alcools éthyléniques analogues à l'acide riciuoléique ne paraissent pas exister dans les matières premières mises en œuvre.

L'énumération de ces quelques travaux qui se rapportent plus particulièrement à nos propres recherches est loin de donner une idée du très grand nombre de mémoires où la décomposition pyrogénée est le centre du sujet. Qu'il nous soit permis de citer, en particulier, les publications de M. V. Grignard et de ses collaborateurs sur la pyrolyse des alcools tertiaires, des alcools secondaires et leurs esters, etc.

Partie expérimentale.

Toutes les pyrolyses ont été réalisées dans un courant de gaz carbonique pour éviter l'action oxydante de l'air à haute température. L'appareil distillatoire, très simple, se compose d'un ballon de Claissen de grande capacité, relié à un réfrigérant descendant.

(7) Maillot. Etude comparée du Pignon et du Ricin de l'Inde, *Th. Dpl. sup. pharm. Nancy*, 1880, p. 51.

(8) A. Mailhe. Préparation dn pétrole à l'aide d'une huile végétale, *C. R.*, 1921, t. 173, p. 358-359. — Sur le pétrole dérivé de l'huile de Colza, *C. R.*, 1921, t. 173, p. 658. — Sur la décomposition catalytique de l'acide oléique, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 873. — Préparation du pétrole à partir d'huiles végétales, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 202. — Préparation du pétrole à partir d'huiles végétales et animales, *C. R.*, 1925, t. 177, p. 329. — Sur la décomposition catalytique de l'huile de ricin, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 37. — Sur la décomposition de la cire animale, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 184.

(9) R. Delaby et R. Charonnat. Sur la pyrolyse des huiles végétales à indice d'acétyle notable, *Bull. Sc. pharm.*, 1931, t. 38, p. 17.

(10) V. Grignard et Chambert. Sur la coupure cétonique des alcools tertiaires, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 299. — V. Grignard et R. Escourrou. Sur les méthylheptols tertiaires, leur dédoublement cétonique, *C. R.*, 1923, t. 196, p. 1860. — V. Grignard et J. Dœuvre. Transformation de l'isopulégol en *d*-citronnellal, *R. C.*, 1930, t. 190, p. 1164. — J. Dœuvre. Pyrolyse du menthoglycol et de l'acétate d'isopulégyle, *Bull. Soc. chim.*, 1933, t. 55, p. 170, etc.

Celui-ci est en relation avec un séparateur de distillation qui communique, d'une part avec un ballon destiné à recueillir le distillat et d'autre part, avec le générateur de vide.

Entre le séparateur et la trompe à eau (il suffit de travailler avec 50/70 mm. de pression), on place différents barboteurs pour mettre en évidence les produits de la réaction :

1° Un barboteur contenant un peu d'eau et placé dans un mélange réfrigérant pour retenir les aldéhydes de bas poids moléculaire.

2° Un ou deux barboteurs à lessive de soude concentrée pour arrêter tout le gaz carbonique ;

3° Un barboteur contenant du sang défibriné dont l'oxyhémoglobine a été réduite en hémoglobine, capable, le cas échéant, de fixer l'oxyde de carbone.

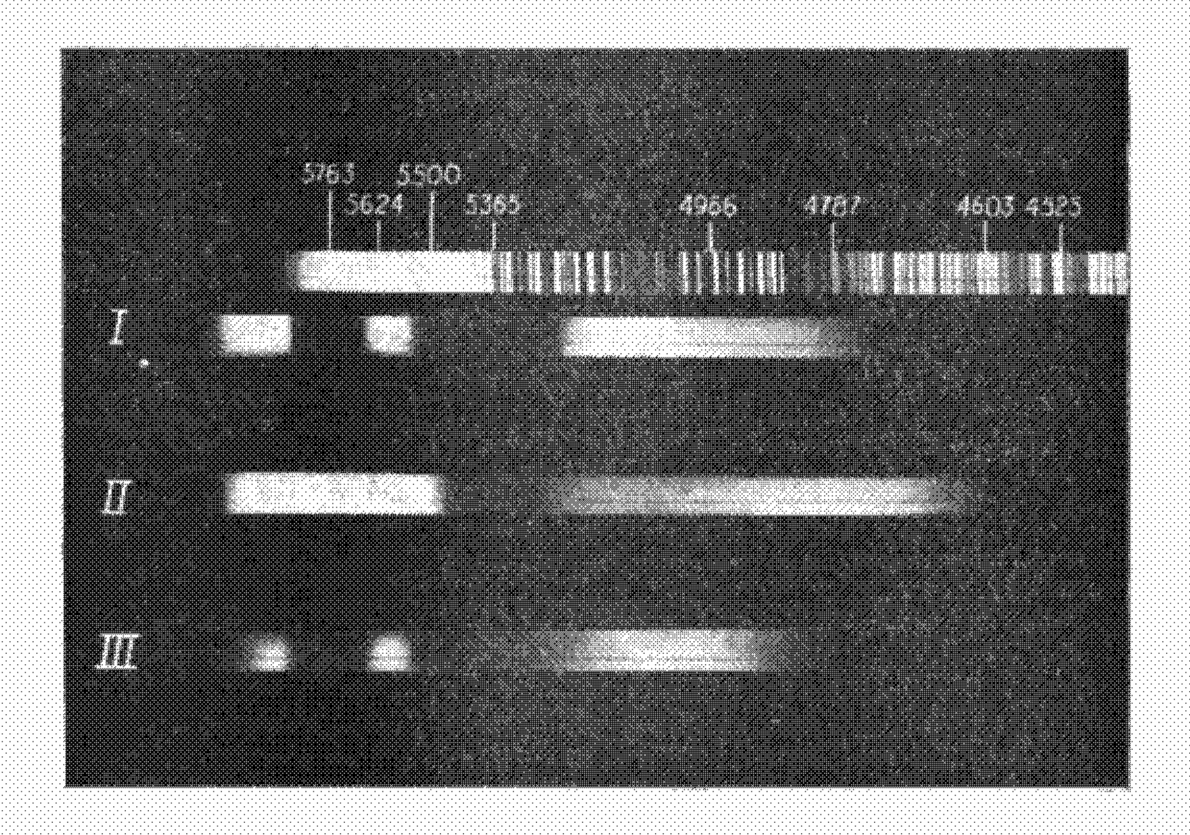
Enfin, un thermomètre plonge directement dans l'huile pour en indiquer à chaque instant la température; un second thermomètre est destiné à indiquer la température des produits qui distillent (ce qui n'est pas, d'ailleurs, indispensable).

Quand on chauffe progressivement par l'intermédiaire d'un bain de limaille de fer, sous une pression initiale de 25 mm. de mercure, on constate vers 300° la formation de vapeur d'eau qui se dépose sur les parois froides du réfrigérant. Il se produit, en même temps, des vapeurs blanches non condensables, dont une quantité notable peut être décelée vers 325°. Puis, à 340° degrés, la pyrogénation se déclanche, la masse huileuse mousse abondamment (d'où la nécessité d'employer un ballon de grande capacité), la distillation commence et se poursuit régulièrement. A ce moment, le manomètre indique une pression de 60/70 mm. de Hg qui ne varie pas hors de ces limites, pendant toute la durée de l'opération. La température, elle aussi, demeure à peu près constante.

La composition du distillat dépend essentiellement de la quantité de matière première mise en œuvre et de la durée de la décomposition : si l'on adopte, par exemple, une vitesse de distillation uniforme de 10 gouttes par minute, il existe un rapport exact entre l'acidité du produit recueilli et le poids initial du lipide. De ce fait, le rendement apparaît aussi variable, par exemple, dans un essai réalisé sur 150 grammes d'huile, nous avons obtenu 44 0/0 de produits condensés ; dans une autre expérience 400 grammes en ont fourni 266 grammes, soit 66 0/0. On arrête le chauffage quand il ne se forme plus aucun produit volatil dans les conditions précises indiquées ci-dessus.

Les pertes peuvent s'évaluer à 10-20 0/0 suivant les opérations et sont constituées par des carbures de bas poids moléculaire, que les conditions de nos expériences n'ont pas permis de condenser, par de l'anhydride carbonique mis en évidence dans une opération préliminaire en laissant barbotter les gaz dans de l'eau de chaux, et par de l'oxyde de carbone. Celui-ci a été décelé très simplement. Les produits gazeux, débarrassés de CO^2 au moyen de lessive alcaline, se dégagent dans du sang défibriné et dont l'oxyhémoglobine a été antérieurement réduite par une solution de sulfhydrate d'ammonium ou par le réactif de Labat. Si, après dilution, on

observe les spectres d'absorption avant et après le passage du courant gazeux, on observe — dans le second cas — l'apparition des bandes caractéristiques de la carboxyhémoglobine.



Légende
- En haut spectre du fer (comme référence).
- I. Spectre du sang normal.
- II. Spectre du sang dont l'oxyhémoglobine a été réduite.
- III. Spectre du sang réduit dans lequel les gaz de la réaction (privés d'anhydride carbonique) ont circulé.

On trouvera ci-joint les spectrogrammes correspondants (11).

Le résidu, masse brunâtre, élastique, apparemment insoluble dans tous les solvants organiques habituels, représente 25 à 50 0/0 du poids primitif.

Dans le premier barboteur se trouve un liquide aqueux à odeur très piquante et où le réactif de Schiff permet de mettre l'*acroléine* en évidence.

Le distillat proprement dit est constitué par une masse solide, blanc verdâtre, que surnage un liquide ; l'odeur d'acroléine disparaît très rapidement. Pour éliminer l'eau, il a été dissous dans de l'éther et la solution éthérée, après un séjour de vingt-quatre heures sur du sulfate de sodium anhydre, a été évaporée.

(11) Cette partie de notre travail a pu être effectuée au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne et nous remercions vivement M. le Professeur A. Cotton pour l'accueil qu'il a bien voulu nous réserver et l'assistance amicale que nous ont prodiguée ses élèves, en particulier Mr. Zouckermann.

Le produit brut présentait une acidité élevée (indice de saturation 135 environ). Au moyen de réactifs chimiques appropriés (bisulfite de sodium, action de la semicarbazide, de la phénylhydrazine, de l'isocyanate de phényle, etc.), nous avons constaté qu'il n'y avait pas *d'alcools*, *d'aldéhydes*, *de cétones* en quantités décelables dans les conditions habituelles. Un fractionnement a été opéré sous pression réduite.

Voici les résultats pour 2 opérations différentes :

1re opération 150 g. d'huile mis en œuvre, 44 0/0 de produits condensés.

	Consistance	Température	Pression	Poids brut (g.)	Pourcentage par rapp. aux fract. précédentes	Indice de saturation	Indice d'iode (Hanus)	Indice Point de fusion
Fract. n° 1.	Liquide jaune clair....	62-180°	19	9	15	230	53,5	—
— 2.	— ...	180-215	19	7,5	12,5	200	63.5	—
— 3.	Solide masse blanche.	215-240	19	18	30	120	86.2	36°
— 4.	Masse pâteuse........	240-270	19	16	27,5	78	111,6	—

2e opération réalisée sur 400 g. d'huile.
266 g. de distillat bruts soit 66 0/0 de produits condensés.

	Consistance	Température	Poids brut (g.)	Pourcentage	Indices Saturation	Indices Iode
Fraction 1...	liquide	50-110°	19	7	175	80
— 2...	—	110-140	14	5,2	190	62
— 3...	—	140-160	23	8,5	198	52
— 4...	—	160-170	14	5,2	200	55
— 5...	liquide et cristaux	170-208	18	6,7	180	60
— 6...	solide	208-240	31	12	150	64
— 7...	—	240-245	43	16	138	74
— 8 ..	—	245-250	45	17,5	150	70
— 9...	—	250-270	17	6,5	110	80
Résidu			42	15,7		

L'examen de ces tableaux démontre nettement l'influence de la quantité de matière mise en œuvre sur les produits de la réaction. On voit que si l'on augmente la durée de l'opération, on obtient des quantités de carbures beaucoup plus considérables. Cette observation est en complet accord avec celles de M. Mailhe, qui cohobe les premières fractions distillées acides pour leur faire subir une décomposition ultérieure et obtenir presque exclusivement des carbures.

Les essais préliminaires ont d'ailleurs démontré qu'il n'était pas utile de fractionner à l'infini le produit; pour ne pas multiplier les opérations ultérieures, nous avons groupé les fractions de façon à avoir trois parties :

	Point d'ébullition	Indice d'iode (Hanus)	Indice de saturation	Point de fusion
Produits de tête	< 200/18 mm.	60	200-215	liquide
— cœur........	200/250/18	80-85	120-130	32-38
— queue.......	250/270/18	100-110	75-80	pâteux

Nous avons alors cherché à séparer chacune de ces nouvelles fractions en produits acides et produits neutres.

Pour ce faire, il suffit d'agiter les mélanges avec une solution aqueuse alcaline en excès et d'épuiser avec de l'éther afin de dissoudre les matières non transformables en savons Une séparation complète est très difficile à obtenir, car il se produit des émulsions tenaces qui compliquent beaucoup les manipulations ; elle exige un très grand nombre d'épuisements éthérés. Les acides gras sont ensuite libérés par addition d'acide chlorhydrique dilué, dissous dans l'éther, et isolés après dessiccation et évaporation de la solution éthérée.

Voici les résultats pour une opération prise au hasard :

	Consistance	Indice de saturation	Poids moléculaire moyen	Indice de saponification	Indice d'iode (Hanus)
Part. neutre I...	liquide	acidité 0,3	—	21	135
— acide I...	liquide coloré à odeur aromatique	290	192	204	30
Part. neutre II..	liquide à odeur aromatique	acidité 0,4	—	14	134,5
— acide II..	solide blanc	193	289	195	54
Part. neutre III..	liquide à odeur aromatique	acidité 0,2	—	8	130,5
— acide III.	solide	160	350	165	80,5

Parties neutres. — Les parties neutres sont des liquides à odeur aromatique, elles présentent des caractères chimiques voisins (acidité libre, indice d'iode) et un indice de saponification, faible mais toutefois notable (surtout pour la fraction I). Les 3 fractions ont été réunies et saponifiées avec un excès de lessive de soude. Les matières insaponifiables ont été séparées des savons par la méthode habituelle, elles représentent la majeure partie du produit mis en œuvre, et sont constituées par un liquide jaunâtre à odeur aromatique. Rectifiées sous pression réduite (20 mm. de Hg) elles distillent sans résidu entre 50 et 235° ; les indices d'iode des 3 fractions respectivement de 120, 117 et 130 ne permettent de tirer aucune conclusion quant à la présence d'une espèce chimique définie ; il s'agit d'un mélange complexe de carbures saturés, éthyléniques et probablement cycliques.

Les acides retirés de la solution savonneuse sont en très petite quantité ; nous avons dû nous borner à déterminer leur indice de saturation qui est de 148 et correspond à un poids moléculaire moyen de 370; ce chiffre indique qu'ils renferment encore certainement des produits insaponifiables; mais la présence d'acides est toutefois très nette.

Acides. — Les parties acides sont beaucoup plus abondantes que les parties neutres, ce qui facilite leur étude qu'il est possible de réaliser séparément pour chacune d'elles.

Fraction I. — Liquide coloré, à odeur aromatique, qui a été distillé sous pression réduite.

	Température	Pression	Indices d'iode (Hanus)	Indices de saturation	Poids Mol. Moyen
1re fraction liquide.......	135-150	15 mm.	17	337	146
2e — —	150-170	—	28	300	186
3e — —	170-200	—	37	273	265
Résidu brunâtre solide...			58	435	415

On voit que les poids moléculaires moyens correspondent assez sensiblement à C^9 (P. M. 158), C^{11} (186), C^{12} (200). Par contre, les indices d'iode, faibles mais très notables, ne correspondent à aucun composé défini. Il faut donc conclure que l'on est en présence d'un mélange d'acides éthyléniques et d'acides partiellement cyclisés au moment de leur formation ; les points d'ébullition très voisins des différents isomères rendant leur séparation par distillation impossible à réaliser (acide nonanoïque n. éb. 150/20 mm., acide cyclohexylpropionique éb. 143,5/11 mm., acide cycloheptylacétique 165 sous 19 mm., acide méthylcyclohexylacétique 143-144/19-20 mm., etc.).

Fractions II *et* III. — Ces fractions étaient solides, il a donc été possible de les faire cristalliser dans de l'acétone rectifiée, puis dans de l'alcool à 95°. Après un travail systématique assez long, nous avons pu séparer quelques cristaux d'acide stéarique (Point de fusion 68°,5. Indice d'iode 0) et de l'acide palmitique (Point de fusion 62°. Indice d'iode 0). Les eaux-mères par évaporation abandonnent un résidu liquide, d'indice d'iode 93, de poids moléculaire moyen très élevé (861) correspondant sans nul doute à un mélange de produits fortement polymérisés et de carbures de poids moléculaire très élevé. L'abondance de l'acide palmitique isolé conduit à penser que les acides aliphatiques saturés, dans les conditions de nos expériences, sont capables de distiller sans décomposition sensible ; le premier stade de la pyrolyse serait donc la scission des glycérides avec libération des acides gras. Pour essayer de connaître avec plus de précision l'action de la chaleur sur les acides éthyléniques présents dans l'huile de *Jatropha Curcas* nous avons étudié séparément l'acide oléique et l'acide linoléique.

Pyrolyse de l'acide oléique et de l'acide linoléique. — Les matières premières, produits purifiés du commerce, possédaient les caractères suivants :

	Indice d'iode		Indice de saturation		Poids moléculaire	
	trouvé	théorique	trouvé	théorique	trouvé	théorique
Acide oléique	89,5	90	196	198,5	286	282
— linoléique....	181	181,4	198	200	285	280

leur pureté était donc très satisfaisante ; 50 grammes des échantillons ont été pyrolysés dans des conditions de température identiques à celles qui ont été précédemment fixées, pour éviter une distillation avant 340°, il a fallu, vers 245° augmenter la pression. La déshydratation se produit à température beaucoup plus basse que pour les glycérides, à 180-200° pour l'acide oléique et vers 90-100° sous 25-30 mm. pour l'acide linoléique on peut déjà observer une condensation aqueuse dans les réfrigérants. On recueille 60 0/0 de distillat dans le cas de l'acide oléique et 54 0/0 dans celui de l'acide linoléique, les résidus sont constitués par une masse brun

noirâtre de consistance élastique et difficilement soluble dans les solvants organiques habituels ; ils représentent respectivement 30 et 36 0/0 de la matière première mise en œuvre. Par différence on peut déduire que les pertes : produits non condensés et eau, s'élèvent à 10 0/0 environ.

Le distillat a l'aspect d'une masse semi-solide surmontée d'un liquide à odeur empyreumatique ; ses caractères sont les suivants :

	Poids moléculaire moyen	Indice d'iode (Hanus)
Acide oléique.............	358	81
— linoleique...........	337	128

On effectue alors une séparation aussi complète que possible en produits acides et en produits neutres.

Produits neutres.

(15 0/0 du distillat total).

	Poids	Indice de saturation	Indice de saponification	Indice d'iode
Acide oléique.........................	3 g.	1	20	122
— linoléique......................	2	2,25	45	185

La saponification de ces fractions permet de séparer une petite quantité de produits acides; les matières insaponifiables présentent des caractères très voisins de ceux des produits neutres.

Produits acides.

Les produits acides ont les caractères suivants :

	Indice de saturation	Indice de saponification	Poids moléculaire moyen	Indice d'iode
Acide oléique	209	209	267	74
— linoléique..............	209	209	267	125

ils sont constitués par une masse pâteuse que l'on peut séparer par essorage en partie solide et en partie liquide; mais celles-ci retiennent encore énergiquement des carbures dont il est très difficile de les séparer. On aboutit cependant, en définitive, à des acides éthyléniques et cycliques de caractères analogues à ceux qui ont été obtenus à partir de l'huile de *Jatropha Curcas :* les réactifs des aldéhydes, des alcools et des cétones n'ont donné aucun précipité, ni aucune coloration.

Pyrolyse des savons alcalins de l'huile de J. Curcas. — Enfin, nous avons chauffé les acides gras totaux extraits de l'huile avec un excès de soude caustique (dans la proportion de 60 g. d'hydroxyde de sodium pour 100 g. d'acides) à 250°, conditions les plus favorables à la production d'alcool caprylique et d'acide sébacique (suivant Maillot, *loc. cit.*).

Le distillat est uniquement constitué par un mélange de carbures d'hydrogène qui passent entre 80 et 160° et qui possèdent un indice d'iode de 108; il n'y a aucune trace de composés oxygénés.

Ce fait est une nouvelle confirmation des résultats analytiques. L'huile de *Jatropha Carcas* ne contient pas d'acides-alcools éthyléniques.

Hypothèses sur le mécanisme de la décomposition pyrogénée.

Les résultats trouvés et exposés ci-dessus permettent-ils de fonder quelques hypothèses sur le mécanisme de la décomposition pyrogénée des glycérides? Les observations suivantes ont été faites :

1° Il se produit un dégagement de vapeur d'eau, de carbures non condensables, d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'acroléine;

2° Le distillat se compose essentiellement de carbures d'hydrogène, d'acides aliphatiques et aromatiques, accompagnés par de petites quantités de produits neutres vis-à-vis des lessives alcalines à froid, mais saponifiables, par une solution alcoolique de potasse à l'ébullition.

On peut donc admettre que les acides gras libres qui se trouvent en petites quantités dans l'huile se déshydratent tout d'abord (nous avons vu que la vapeur d'eau apparaît à température beaucoup plus basse quand on chauffe les acides libres que lorsqu'on chauffe les glycérides).

L'eau ainsi formée et l'acidité du milieu et la température élevée provoquent une hydrolyse plus ou moins profonde des glycérides :

$$\begin{array}{lllll}
CH^3.OCOR & CH^2.OCOR & CH^2.OCOR & CH^2OH & CH^2 \\
| & | & | & | & \\
CH.OCOR' \xrightarrow{+H^2O} & CH.OCOR' \xrightarrow{+H^2O} & CHOH \xrightarrow{+H^2O} & CHOH \longrightarrow & CH \\
| & | & | & | & \\
CH^2.OCOR'' & CH^2OH & CH^2OH & CH^2OH & CHO \\
 & + & + & + & + \\
 & COOR'' & COOR' & COOR & 2H^2O
\end{array}$$

mais à température élevée, le glycérol libéré perd instantanément de l'eau pour donner de l'acroléine, de sorte qu'en définitive les glycérides sont transformés en acroléine, eau et acides gras. A la température où ils prennent naissance, ceux-ci peuvent se comporter différemment suivant leur nature. Les acides saturés distillent sans subir d'altération sensible, les acides éthyléniques se décomposent suivant plusieurs mécanismes différents :

1° Il peut y avoir rupture, à l'endroit de la double liaison et production d'acides et de carbures de poids moléculaire moins élevé;

2° Il peut se produire une déshydratation avec formation transitoire d'anhydrides dont une faible part est entraînée dans la distillation (ce qui expliquerait la présence de produits saponifiables dans le distillat), mais la majeure partie, par perte de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, donne des carbures d'hydrogène plus ou moins saturés et polymérisés.

Ceux-ci subiront ultérieurement le cracking qui leur est propre (11).

(11) Voir à ce sujet les travaux de l'Ecole Supérieure des pétroles de Strasbourg, en particulier les publications de MM. Hugel, Louis, dans les *Annales des Combustibles liquides*, 1926-1933.

N° 170. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XIV. — Les réactions de formation du superphosphate; par MM. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE.

(12.10.1933.)

L'attaque d'une molécule de phosphate tricalcique par 2 molécules d'acide sulfurique n'aboutit pas directement au phosphate monocalcique, du moins quand il s'agit de phosphates naturels; il y a d'abord attaque complète d'une fraction du phosphate tricalcique, avec libération d'acide phosphorique qui, dans une seconde période, réagit sur le reste du phosphate tricalcique pour former le phosphate monocalcique. Telle est la théorie de Kolb, déjà ancienne, mais qui a souvent été combattue. La présente étude, mettant en œuvre les méthodes d'analyse exposées dans les précédents Mémoires, montre que cette théorie est exacte et met en évidence les deux réactions successives, qui se séparent d'autant mieux que l'on opère sur du phosphate naturel en particules plus grossières.

Elle examine aussi les transformations des éléments secondaires des phosphates naturels, en particulier du fluor; l'état de division de la matière joue également un rôle essentiel dans l'élimination de cet élément au cours de l'attaque.

Les réactions donnant naissance au superphosphate sont encore sujettes à controverse, bien que depuis près d'un siècle cette fabrication soit entrée dans la pratique. Si l'on considère les deux constituants essentiels de la plupart des phosphorites, phosphate tricalcique et calcaire, ces deux réactions apparaissent bien simples; elles peuvent s'écrire en gros :

(1) $$(PO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = (PO^4)^2H^4Ca + 2SO^4Ca$$

(2) $$CO^3Ca + SO^4H^2 = SO^4Ca + CO^2 + H^2O$$

Cette dernière ne prête pas à discussion : il suffit d'observer qu'elle doit être complète et qu'un superphosphate bien fabriqué ne renferme plus de carbonates; d'autre part, le dégagement de gaz carbonique est très favorable au bon état physico-mécanique du superphosphate, en augmentant sa porosité. C'est pourquoi on ajoute souvent des craies phosphatées pauvres, ou même du calcaire, aux phosphorites à gangue siliceuse trop dépourvue de carbonates.

Quant à la réaction (1), telle qu'elle est écrite, elle représente le terme final de la transformation, mais les auteurs n'ont pas toujours été d'accord sur le processus de celle-ci. On a admis d'abord la formation directe du phosphate monocalcique, mais dès 1874, Kolb (1) a émis l'hypothèse qu'elle doit s'accomplir en deux étapes distinctes : l'acide sulfurique se porte d'abord en totalité sur une fraction seulement du phosphate tricalcique, en libérant l'acide phosphorique :

(3) $$2/3(PO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = 4/3PO^4H^3 + 2SO^4Ca$$

(1) Kolb, *C. R.*, 1874, t. 78, p. 825.

puis l'acide phosphorique attaque le surplus du phosphate tricalcique :

(4) $1/3\,(PO^4)^2Ca^3 + 4/3\,PO^4H^3 = (PO^4)^2H^4Ca$

le total de (3) et de (4) reproduisant l'équation (1). La réaction (3) serait très rapide, tandis que (4) serait plus lente, sans qu'il y ait cependant séparation nette entre les deux ; elles se succèdent d'autant plus vite que le phosphate est plus attaquable.

C'est sur des analyses effectuées à intervalles échelonnés que se fondait Kolb pour étayer sa théorie ; il constatait qu'aussitôt après le mélange, on trouve beaucoup d'acide phosphorique libre, dont la quantité va ensuite diminuant, tandis que celle du phosphate monocalcique augmente. Il s'appuyait en outre sur des observations dont certaines demeurent valables, tandis que d'autres doivent recevoir des explications différentes de celles qu'il avançait.

Sorel, dans son ouvrage classique (2), se rallie à la théorie de Kolb, tout en faisant remarquer que l'on ne doit pas considérer de la même façon l'attaque facile du phosphate tricalcique pur, et l'attaque plus ou moins pénible d'un phosphate naturel, où le phosphate tricalcique est combiné au fluorure de calcium, en constituant un complexe beaucoup plus résistant aux réactifs. Plus tard, Pratolongo (3) a eu l'idée ingénieuse de mesurer le dégagement de chaleur au cours de l'attaque et de le comparer à celui calculé d'après les diverses réactions ; alors qu'il serait faible pour (1), il est plus notable pour (3) et, corrections faites concernant les réactions secondaires, les mesures de cet auteur confirment la théorie de Kolb. Mais, peu de temps après, Aita (4) l'a critiquée en s'appuyant sur l'inexactitude des méthodes d'analyse utilisées jusque-là ; il admet que l'acide libre trouvé en quantité élevée peu de temps après l'attaque n'est pas préexistant, mais provient de la décomposition du phosphate monocalcique par l'eau servant à l'extraction. Cette critique est fondée dans son principe, mais ne tient pas un compte suffisant de tous les facteurs mis en jeu au cours de cette extraction ; ils sont multiples, car il est évident qu'elle détruit l'équilibre en train de s'établir entre la phase solide et la phase liquide, qui est une solution fortement acide, et tend à la remplacer par un nouvel équilibre entre la phase solide modifiée par ce traitement et une solution très diluée et peu acide ; encore ce nouvel équilibre n'a-t-il peut-être pas le temps de s'établir, car la filtration intervient aussitôt. Les principales réactions dont le cours se trouve ainsi bouleversé, en faisant abstraction des constituants secondaires, sont :

1° L'hydrolyse du phosphate monocalcique : un milieu très acide

(2) Sorel, La grande industrie chimique minérale. Paris, Gauthier-Villars, 1902, p. 671.

(3) Pratolongo, Recherches chimico-techniques sur les superphosphates, *Ann. Chim. applic.*, 1916, t. 6, pp. 51 à 114.

(4) Aita, La préparation rationnelle des superphosphates, *Ann. chim. applic.*, 1918, t. 10, p. 45.

(5) Schucht, Die Fabrikation des Superphosphates, Braunschweig 1926, p. 69.

(6) Stollenwerk, *Z. anorg. Chem.*, 1927, t. 40, p. 613.

est remplacé par un milieu à faible acidité, ce qui a pour effet d'augmenter la décomposition et de donner naissance à de l'acide libre. Mais d'un autre côté, le sulfate de calcium passe à l'état de gypse qui est sans action sur cette hydrolyse, tandis que le semi-hydrate la favorisait ; d'où deux effets contraires, dont il est impossible de prévoir celui qui l'emportera.

2° Tant qu'il reste de l'acide sulfurique en train d'agir sur le phosphate non encore attaqué (et nous verrons plus loin que l'acide sulfurique libre peut persister longtemps après le mélange) la dilution peut aussi exercer deux actions opposées, soit qu'elle ralentisse l'attaque par affaiblissement de l'acide, soit qu'elle la favorise en dissolvant le sulfate de calcium qui enrobe le phosphate et gêne l'action de l'acide.

Au total, on ne peut prévoir les répercussions du traitement par l'eau sur les phénomènes que l'on prétend saisir sur le vif ; il n'est pas exclu que, dans certaines circonstances, ces réactions puissent se compenser et qu'on parvienne ainsi à connaître le véritable état du produit analysé, mais ce ne peut être qu'un cas particulier, et même si l'on fixait étroitement les conditions opératoires, les résultats différeraient certainement d'une expérience à l'autre. Aussi ne peut-on accorder aux expériences de Kolb qu'une valeur qualitative ; seulement la critique d'Aita perd beaucoup de son autorité du fait qu'il utilise la méthode d'extraction de l'acide libre par l'éther, que nous savons tout à fait inexacte ; lorsqu'il s'appuie sur ses résultats analytiques pour affirmer que le phosphate monocalcique prend naissance directement, parce que l'acide libre, au lieu de diminuer, va croissant, on peut soupçonner l'erreur par défaut qui lui donne des chiffres d'acide beaucoup trop bas.

Schucht (5) dans son traité, adopte la théorie de Kolb sans se fonder sur de nouvelles expériences ; Stollenwerk (6), considérant, il est vrai, la réaction du phosphate tricalcique avec 3 mol. d'acide sulfurique au lieu de 2, admet qu'à froid il se forme d'abord du phosphate dicalcique, mais qu'à partir de 50°, l'acide phosphorique commence par être mis en liberté, le tiers du phosphate tricalcique subsistant un certain temps, inattaqué.

Nous avons soumis à un nouvel examen la théorie de Kolb en procédant à une extraction exacte de l'acide libre par le formiate d'éthyle, qui met à l'abri de la plupart des causes d'erreur. Il est bien certain qu'aucune méthode d'analyse ne pourra éviter le passage d'une température plus ou moins élevée dans la masse en cours de réaction, à la température ambiante ; cet inconvénient n'est peut-être que secondaire, le refroidissement brusque « figeant » en quelque sorte les réactions et, si l'extraction est réalisée rapidement, permettant de saisir les constituants dans l'état même où ils se trouvaient à chaud. Tout au moins est-on assuré avec le formiate d'abord d'extraire la totalité de l'acide libre, ensuite de ne provoquer aucun phénomène d'hydrolyse, enfin d'arrêter les réactions en cours et de n'en susciter aucune nouvelle, grâce à la substitution au milieu aqueux d'un solvant non ionisant. Outre ces avantages, on a celui d'extraire également

l'acide sulfurique exclusivement à l'état libre, dont les variations permettent de suivre le cours des réactions.

Le mode opératoire décrit à propos du dosage de l'acidité libre doit subir quelques modifications adaptés au cas particulier que l'on traite : tout d'abord, la quantité de formiate utilisée doit être plus grande pour une égale prise d'essai, la phase liquide à dissoudre étant notablement plus importante dans un mélange récent que dans un superphosphate fabriqué depuis un ou plusieurs jours; on prend une quantité de solvant suffisante pour que la prise d'essai ne forme pas une couche fluide persistante, mais soit en peu d'instants, grâce à une agitation convenable, dépouillée de toute sa phase liquide pour ne laisser que des particules solides dispersées. La filtration et l'évaporation ont lieu suivant le mode déjà décrit ; mais après reprise par l'eau du résidu d'évaporation, on ne peut avoir recours au dosage volumétrique, car l'extraction a entraîné, en dehors des acides phosphorique et sulfurique, de l'acide fluosilicique, qui existe pendant plusieurs heures à l'état libre dans le superphosphate. On dose donc par voie pondérale les deux premiers de ces acides ; quant au troisième, nous avons constaté sa présence sans le doser.

On peut mentionner dès l'abord que les expériences ainsi conduites autorisent à considérer la théorie de Kolb comme plus exacte que celle de la formation directe du phosphate monocalcique. L'acide phosphorique libre commence par croître rapidement jusqu'à une valeur représentant une fraction assez élevée de l'acide phosphorique total, pour diminuer ensuite lentement. Dans un essai fait en attaquant 100 g. de phosphate du Maroc passant au tamis 80, par 64,5 cm³ d'acide sulfurique 50° Bé, avec une minute de malaxage, la température s'élevait vers 60° ; la masse encore liquide était portée à l'étuve à 100°, pour compléter l'élévation de température insuffisante sur cette faible quantité, par rapport à ce qui se passe dans les appareils industriels. La solidification avait lieu progressivement en 20 à 30 minutes, le produit était retiré de l'étuve au bout d'une heure et abandonné au refroidissement ; tant qu'il est pâteux, il est difficile de penser que les prises d'essai puissent représenter une composition moyenne. Voici ce que donne l'analyse des échantillons prélevés :

	P^2O^5 libre	SO^4H^2 libre	Phosphate tricalcique exprimé en P^2O^5
5 minutes après mélange	2,89 0/0	12,31 0/0	10,58 0/0
10 — —	3,72	12,85	11,70
30 — —	7,04	4,60	8,05
1 heure	7,96	0	5,16
3 — —	5,40	0	3.81
7 — —	4,53	0	3.63
24 — —	3,08	0	3,23

De 5 à 10 minutes, l'acide sulfurique et le phosphate tricalcique paraissent augmenter, mais ce n'est qu'une apparence due soit à la difficulté d'échantillonnage, soit plutôt à la concentration par perte d'éléments volatils, très intense au début. Ceci mis à part, la variation des deux acides est caractéristique : l'acide sulfurique met près d'une heure à achever son action, l'acide phosphorique

libre croît pendant cette période pour décroître ensuite. La durée pendant laquelle on constate la présence d'acide sulfurique est assez variable : dans un autre essai analogue avec le même phosphate, il n'a disparu qu'après plus de 3 heures ; avec un phosphate de Gafsa, il en restait seulement des traces au bout d'une heure.

Si la réaction (3) était complète avant que commence la réaction (4), l'acide phosphorique libre devrait atteindre à ce moment les 2/3 du total, soit 12 à 13 0/0; il demeure toujours au-dessous de ce taux, ce qui indique que les deux réactions se superposent comme on pouvait s'y attendre, et que la formation du phosphate monocalcique commence bien avant que tout l'acide phosphorique soit mis en liberté ; le maximum de celui-ci paraît coïncider avec la disparition totale de l'acide sulfurique. Mais il est certain que la superposition des deux réactions est plus ou moins marquée suivant l'attaquabilité du phosphate : c'est ainsi qu'en traitant de la même manière que ci-dessus du phosphate tricalcique précipité, aucune loi de variation de l'acide phosphorique libre ne se manifeste : on n'a que des chiffres peu cohérents, à cause de la difficulté d'échantillonner la masse pâteuse, mais tous faibles, et on ne trouve plus d'acide sulfurique libre une minute seulement après le mélange. Tout se passe comme si le phosphate monocalcique se formait directement suivant la réaction (1); il n'en est probablement rien, mais cette matière première éminemment attaquable ne permet pas de distinguer entre les deux réactions nécessaires, parce que la deuxième devient aussi rapide que la première.

Au contraire, si l'on exagère la difficulté d'attaque en utilisant des phosphates de grosseur de grain anormale, on peut ralentir presque à volonté son processus, de façon que la durée de disparition de l'acide sulfurique se compte non par heures, mais par jours. Ainsi, un phosphate de Gafsa a été classé en 4 catégories de grains : compris entre les tamis 60 et 80, entre les tamis 80 et 100, entre les tamis 100 et 120, plus fins que le tamis 120 ; chaque catégorie a été analysée, ce classement entraînant des différences de composition, et attaquée dans les mêmes conditions que ci-dessus par des doses d'acide sulfurique assez largement calculées, afin de se rapprocher des conditions industrielles. Les produits obtenus ont été soumis à l'analyse à partir du lendemain ; déjà les deux obtenus avec les phosphates les plus fins ne contenaient plus d'acide sulfurique libre, et leur acide phosphorique libre n'a fait que diminuer. Mais la 2e fraction (phosphate entre tamis 80 et 100) contenait encore 2,29 0/0 d'acide sulfurique libre après 1 jour, 0,29 0/0 après 2 jours ; la 1re fraction (phosphate entre tamis 60 et 80) en renfermait 8,05 après 1 jour, 4,39 après 2 jours, 1,24 après 5 jours. Une telle persistance montre combien les réactions de fabrication peuvent se ralentir, lorsque les circonstances s'y prêtent, le facteur prépondérant étant l'état de division du phosphate.

Ces expériences confirment donc la théorie de Kolb, tout au moins qualitativement, car on conçoit qu'il soit impossible de la vérifier rigoureusement, à cause de la superposition des deux réactions, mais il suffit de suivre le sens de la variation de l'acide

phosphorique libre et de contrôler qu'il passe par un maximum pour s'assurer de la justesse de cette théorie.

Transformation des éléments secondaires du phosphate. — Nous venons de voir quelle est la nature de l'action exercée par l'acide sulfurique sur le phosphate et le carbonate de calcium, constituants principaux des phosphates; il reste à examiner ce qui se passe avec les constituants secondaires, tout au moins ceux dont les produits de transformation ne sont pas sans effet sur l'évolution ultérieure du superphosphate, ou peuvent faire sentir leur présence au cours de l'analyse.

Les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium, sont plus ou moins attaqués, suivant leur état de combinaison dans la phosphorite, et les conditions opératoires ; la majeure partie passe dans la phase liquide. dont les analyses que nous avons antérieurement citées montrent une teneur parfois élevée en ces éléments. Divers dosages nous ont montré que la moitié environ du fer se trouve dans le superphosphate à l'état soluble dans l'eau, mais ce résultat ne saurait être généralisé, cette proportion dépendant de l'état du fer dans le phosphate et de l'acidité de la phase liquide ; en outre. elle ne peut être donnée exactement par l'analyse, à cause de l'action décomposante de l'eau sur les phosphates de fer, dont nous avons déjà examiné les conséquences. Il est probable que pendant un certain délai, le complexe ferro-phosphorique ne revêt pas l'état de gel, à cause de l'acidité encore trop élevée qui entrave son évolution. C'est un point sur lequel on reviendra ultérieurement.

Le fluorure de calcium se trouve dans la phosphorite à l'état d'apatite, dont la désagrégation est la raison même du traitement par l'acide sulfurique; il résiste beaucoup plus qu'on ne pourrait le penser à l'attaque, peut-être parce que, lorsque la molécule apatitique est dissociée, l'acide sulfurique a disparu et l'acide phosphorique, qui est le seul facteur d'acidité, n'est pas assez énergique pour le décomposer totalement. On peut concevoir les réactions suivantes auxquelles il participe :

$$F^2Ca + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2FH$$
$$F^2Ca + 2SO^4H^2 + SiO^2 = 2SO^4Ca + SiF^4 + 2H^2O$$
$$3F^2Ca + 3SO^4H^2 + SiO^2 = 3SO^4Ca + SiF^6H^2 + 2H^2O$$

La première réaction peut avoir lieu si la gangue n'est pas siliceuse, ou si la silice est difficilement attaquable ; avec les phosphorites nord-africaines, ce n'est pas le cas, et la 2e réaction est prédominante ; l'une et l'autre provoquent le départ du fluor sous forme de composés volatils. Quant à la 3e réaction, si elle se passe dans la masse suffisamment refroidie, elle laisse en solution dans la phase liquide l'acide fluosilicique ou son sel calcique ; l'extraction par le formiate d'éthyle peu de temps après l'attaque permet, après évaporation du solvant et reprise par l'eau, de caractériser cet acide au moyen d'un sel de potassium en milieu alcoolique.

Nous avons fait de nombreux essais en vue de déterminer la fraction du fluor volatilisée en fonction de l'origine de la phosphorite, de son état de division, de la concentration et de la proportion d'acide, de la température, de la durée, de l'excès de silice.

La plupart de ces facteurs ont peu d'influence, et on peut dire que, dans les conditions techniques de fabrication du superphosphate à partir de phosphorite nord-africaine. entre le 1/4 et le 1/3 du fluor est éliminé au bout de quelques heures, le dégagement se poursuivant d'ailleurs longtemps après, mais à une allure de plus en plus lente, de manière à atteindre 40 à 55 0/0 après 2 jours. C'est l'état de division qui a l'effet le plus marqué, mais à condition d'être poussé assez loin; pour les particules refusées au tamis 120, il n'y a guère de différence d'une grosseur à l'autre, tandis que la proportion du fluor dégagé croît fortement quand on attaque le fin du tamis 120. Elle passe ainsi, pour une durée de 4 h. de 20 0/0 avec les éléments grossiers à 33 0/0 avec le fin dans le cas du phosphate de Gafsa riche, de 20 à 45 0/0 avec le Gafsa pauvre, de 26 à 53 0/0 avec les phosphates de la Tunisie centrale. Comme une telle finesse n'affecte qu'une faible fraction de la poudre de phosphate traitée dans l'industrie, on peut admettre que dans le superphosphate, il reste entre la moitié et les 3/4 du fluor apporté par la phosphorite; la majeure partie est à l'état de fluorure de calcinm inattaqué, mais une fraction est en solution dans la phase liquide, soit à l'état de ce même sel solubilisé par l'acidité du milieu, soit à l'état de fluosilicate. Une analyse nous a montré que, dans un superphosphate âgé de 3 mois, fabriqué avec du phosphate du Maroc, il existe 1,72 0/0 de fluor (70 0/0 du fluor initial) comprenant 0,25 0/0 de fluor soluble, dont 0,15 0/0 à l'état de fluosilicate.

La silice subit des transformations qui dépendent en partie de celles du fluor; les particules quartzeuses ne sont que peu ou pas attaquées; les silicates peuvent l'être plus ou moins suivant leur nature; ceux facilement attaquables favorisent au maximum la formation du fluorure de silicium et de l'acide fluosilicique. S'ils existent à dose notable, le surplus non utilisé à cette formation peut être décomposé par l'acide, avec mise en liberté de silice gélatineuse.

La matière organique se trouve dans la phosphorite à un état très condensé, insoluble dans les solvants usuels; après l'attaque, elle a subi des transformations dont l'odeur caractéristique des superphosphates est une preuve évidente; elle est partiellement carbonisée, et une fraction est devenue soluble dans les liquides organiques qu'elle colore en jaune. Cette solubilité constitue un obstacle au dosage de l'eau libre de la phase liquide par diminution de poids après épuisement au moyen de ces solvants.

Superphosphates concentrés. — On désigne sous le nom de superphosphates doubles, riches, concentrés, etc... le produit de l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate naturel. Le phosphate monocalcique en constitue la presque totalité, du moins lorsque la fabrication a lieu avec un acide phosphorique sensiblement pur, tel que celui obtenu par combustion du phosphore. La réaction essentielle de fabrication se réduit dans ce cas à (4), fournissant directement le phosphate monocalcique; les réactions accessoires sont la décomposition du carbonate calcique, moins vive que dans l'attaque sulfurique, et la formation partielle de phosphates de fer et d'alumi-

nium, suivant l'état des oxydes dans la phosphorite ; on peut admettre qu'une partie plus faible que dans le superphosphate ordinaire est attaquée, à cause de la moindre énergie de l'acide phosphorique. Le dégagement de composés fluorés est à peu près nul pour la même raison, et aussi parce que la température ne dépasse guère 70°.

CONCLUSION. — La théorie de Kolb sur la formation du superphosphate en deux temps est mise hors de doute par nos expériences, tout au moins avec des phosphates naturels : l'attaque par l'acide sulfurique donne d'abord rapidement de l'acide phosphorique, qui réagit ensuite peu à peu sur le phosphate tricalcique restant, pour le transformer en phosphate monocalcique. Sur les phosphates extrêmement divisés, en particulier le phosphate tricalcique précipité, les réactions sont si énergiques qu'on ne peut les distinguer, et l'analyse est impuissante à décider entre la formation directe du phosphate monocalcique et l'attaque en deux temps.

N° 171. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XV. L'évolution et la rétrogradation du superphosphate; par M. A. SANFOURCHE.

(12.10.1933.)

La « maturation » du superphosphate comprend un ensemble de phénomènes soit d'ordre chimique, tels la continuation de l'attaque et l'hydrolyse du phosphate monocalcique; soit d'ordre physique, comme l'hydratation des sels primitivement à l'état anhydre; d'autres enfin sont plutôt d'ordre mécanique, comme le durcissement, et parfois l'apparition d'une consistance grasse. Tous ces phénomènes ont entre eux des relations assez complexes; on a tenté de les éclaircir par des séries d'analyses de superphosphates préparés au laboratoire à partir de produits purs, puis de les vérifier sur des produits industriels. Le processus de la « rétrogradation du P^2O^5 soluble » a été spécialement étudié, et nous pensons avoir mis en évidence son mécanisme, en partie lié à l'évolution du complexe ferro-phosphorique signalé précédemment.

Le superphosphate n'a pas atteint son état définitif à la sortie des malaxeurs, ni même des caves où il séjourne durant quelques heures ; les réactions étudiées dans le Mémoire précédent sont très avancées, mais l'évolution peut se poursuivre encore pendant des jours, des semaines, voire des mois. Ses suites concernent particulièrement les points suivants : 1° achèvement de la réaction principale d'attaque du phosphate tricalcique ; 2° réalisation des équilibres chimiques dus à l'hydrolyse des phosphates solubles ; 3° réalisation des équilibres de cristallisation entre sels hydratés et phase liquide ; 4° transformations des complexes ferro-phosphoriques, que nous avons étudiés à l'état pur, et dont la présence est probable dans la plupart des superphosphates.

Cette évolution a des conséquences utiles, telles la continuation de l'attaque du phosphate tricalcique, qui élève le taux d'acide phosphorique sous ses formes solubles tout en abaissant l'acide

libre, ou bien la dessiccatiou du superphosphate par diminution de la phase liquide, due à l'hydratation des sels ; mais d'autres conséquences sont moins favorables, par exemple l'acquisition d'une consistance grasse fort nuisible à l'épandage des engrais, et surtout la rétrogradation qui enraye l'élévation du taux de P^2O^5 soluble, et peut même l'abaisser.

Nous avons cherché à pénétrer le mécanisme de ces phénomènes, compliqués par suite de leur superposition et de leur dépendance réciproque, en préparant d'abord des superphosphates à partir du phosphate tricalcique pur, puis en ajoutant à cette matière première des phosphates de fer et d'aluminium de composition connue et à doses contrôlées ; ce n'est qu'après avoir ainsi préparé la voie que nous nous sommes adressé à des superphosphates fabriqués à partir de phosphates naturels, soit en petite quantité au laboratoire dans des conditions dont on peut rester maître, soit à l'échelle industrielle en usine. Chaque produit a été analysé à intervalles fixés, en combinant les méthodes classiques et celles ayant fait l'objet d'exposés antérieurs, et les résultats trouvés ont été comparés entre eux, ou bien pour le même produit à des époques différentes, ou bien d'un produit à l'autre. Les préparations en laboratoire ont été conduites de manière analogue : 100 g. de phosphate complétés s'il y a lieu par d'autres sels, sont additionnés de la dose voulue d'acide sulfurique, en triturant le mélange, sans le broyer, dans un mortier pendant 1 minute ; la masse, dont la température s'élève plus ou moins par suite de la réaction, est ensuite portée à 100° pendant 1 heure, ce chauffage ayant pour but de suppléer au maintien spontané de la température élevée dans les fabrications d'usine ; puis elle est abandonnée à la température ambiante en flacons hermétiquement bouchés, à moins qu'on ne juge utile de la conserver à des températures supérieures. Nous avons opéré un grand nombre de préparations semblables, dont nous mentionnerons les plus typiques, et particulièrement celles qui ont été analysées depuis l'époque où nos méthodes de dosage ont été complètement mises au point. Pour plus de commodité dans l'exposé, nous grouperons d'abord en tableaux les résultats analytiques, qui seront ensuite commentés dans l'ordre des réactions examinées.

I. — 100 g. de phosphate tricalcique précipité, contenant 83 0/0 $P^2O^8Ca^3$, 1,02 0/0 de chaux en excès, plus de l'eau hygroscopique et de constitution, sont traités par 63 cm³ d'acide sulfurique à 47° B, dose calculée pour correspondre à la transformation en phosphate monocalcique sans formation d'acide libre. La concentration assez faible de l'acide a pour but de modérer l'élévation de température, brutale quand on attaque un phosphate très divisé, et de compenser la perte d'eau due au vif dégagement de vapeur. La masse forme d'abord une bouillie très épaisse, mais elle sèche très rapidement et dès le lendemain est facile à broyer.

On peut constater dans le tableau suivant l'effet de l'extraction par l'eau sur le phosphate monocalcique, qui est hydrolysé avec mise en liberté d'acide ; les chiffres de P^2O^5 libre s'en trouvent majorés tant que l'acidité vraie est faible ; ce n'est que lorsque sa dose devient notable qu'elle empêche l'hydrolyse, si bien que les valeurs trouvées

TABLEAU I.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre		P^2O^5 soluble eau		P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
		extrait par l'eau	extrait par le formiate	brut	corrigé			
Après 1 j.	22,50 0/0	2,39 0/0	0,73 0/0	19,94 0/0	21,60 0/0	21,86 0/0	12,18 0/0	7,42 0/0
— 2	»	2,17	0,76	19,70	21,11	22,01	11,30	8,30
— 5	22,34	2,32	1,58	18,86	19,62	22,27	11,08	8,52
— 9	»	3,04	2,27	18,64	19,41	22,34	8,70	10,90
— 21	»	3,12	2,70	18,67	19,09	22,10	6,60	13,33
— 50	22,25	2,61	2,55	18,95	19,01	22,30	4,76	15,19

dans les extractions par l'eau ou par le formiate vont se rapprochant. Dans des superphosphates à très forte acidité (> 6 0/0) que nous ne faisons que mentionner parce que ce sont des produits anormaux, elles arrivent à être identiques ; mais pour les faibles acidités, seule l'extraction au formiate donne des résultats dignes de foi. Corrélativement, le fait que nous sommes ici en l'absence de sels de fer permet de corriger le P^2O^5 soluble eau, faussé par le même phénomène ; comme nous l'avons expliqué dans un mémoire antérieur (1), il faut pour cela ajouter au chiffre donné par l'extraction à l'eau la différence entre la valeur vraie de l'acide libre et la valeur apparente trouvée dans la solution aqueuse, ce qui donne les chiffres figurant dans la 6e colonne.

I *bis*. — Même mélange qu'en I, avec addition de 3,82 g. de phosphate de fer sensiblement tribasique, ce qui introduit environ 1 0/0 Fe^2O^3 dans le superphosphate ; la dose d'acide sulfurique est majorée en conséquence pour ramener ce sel à la monobasicité.

TABLEAU I *bis*.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre		P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
		extrait par l'eau	extrait par le formiate				
Après 1 jour	22,20 0/0	2,90 0/0	1,02 0/0	20,20 0/0	21,73 0/0	11,25 0/0	8,00 0/0
— 2 —	»	2,97	1,23	19,53	21,92	10,98	8,27
— 5 —	22,20	3,44	1,74	19,19	21,80	10,27	8,98
— 9 —	»	4,06	2,03	18,85	22,06	8,56	10,60
— 21 —	»	3,91	2,41	18,51	21,80	6,81	12,44
— 50 —	22,14	4,20	2,90	18,40	22,10	5,47	13,78

L'erreur sur le P^2O^5 libre provoquée par l'extraction à l'eau est plus marquée qu'avec le produit précédent, à cause de la présence des sels de fer, et cet écart persiste même pour les acidités élevées ; la correction sur le P^2O^5 soluble eau n'est plus possible pour cette même raison : si l'on tentait de la faire comme en I, on constaterait que l'on peut aboutir au résultat absurde du P^2O^5 soluble eau supérieur au P^2O^5 assimilable.

II. — Préparation comme en I, avec le phosphate tricalcique seul, mais dose d'acide augmentée, de manière à correspondre à une acidité libre théorique de 1,5 0/0 P^2O^5 dans le produit fabriqué. On retrouve qualitativement les mêmes phénomènes qu'en I, mais atténués par l'excès d'acide, qui modère l'erreur due à l'extraction par l'eau.

(1) SANFOURCHE et FOCET, *Bull.*, 1933.

Tableau II.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau brut	P^2O^5 soluble eau corrigé	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
Après 1/2 j.	23,44 0/0	2,24 0/0	1,88 0/0	22,50 0/0	22,86 0/0	23,18 0/0	8,45 0/0	7,77 0/0
— 1	«	2,24	1,74	22,67	23,17	23,20	8,60	7,62
— 3	«	2,32	1,88	22,63	23,07	23,11	8,20	7,92
— 44	«	2,95	2,40	22,30	22,79	23,50	5,55	10,67
— 77	«	3,48	2,54	21,70	22,64	23,70	3,80	12,42
— 114	23,80	3,62	2,72	22,0	22,90	23,86	3,70	12,52

II *bis*. — Comme II, avec addition de fer en quantité correspondante à 1 0/0 Fe^2O^3 dans le produit fabriqué ; la dose d'acide sulfurique est majorée pour correspondre aussi à 1,5 0/0 P^2O^5 libre théorique.

Tableau II *bis*.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
Après 1 jour	22,65 0/0	3,92 0/0	1,30 0/0	20,40 0/0	21,95 0/0	11,53 0/0	6,97 0/0
— 2 —	«	3,80	1,20	20,80	22,10	11,23	7,27
— 3 —	«	«	1,30	»	«	10,85	7,65
— 6 —	«	3,92	1,50	20,26	22,40	10,60	7,90
— 13 —	«	3,90	2,32	19,30	22,40	8,40	10,10
— 24 —	«	4,50	3,04	19,25	22,70	5,06	13,44
— 38 —	«	4,20	3,04	19,00	22,50	4,75	13,75
— 63 —	«	4,20	3,04	19,24	22,60	3,60	14,90

III. — Les superphosphates ci-dessus, après être restés 1 heure à 100°, étaient conservés à température ambiante, en quoi ils différaient des produits industriels qui, dans les caves d'abord, en stock ensuite, demeurent longtemps à température assez élevée : au centre d'un tas, elle dépasse encore 50° après plusieurs mois, aussi bien par la conservation de la chaleur d'attaque que grâce à celle développée par les réactions lentes. Pour se rapprocher de ces conditions, on a préparé un superphosphate avec du phosphate tricalcique précipité, attaqué de façon à provoquer une acidité libre théorique de 0,3 0/0 P^2O^5 ; il a été conservé 25 jours à 50°, et abandonné ensuite à la température ambiante.

Tableau III.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre (formiate)	P^2O^5 sol. eau	P^2O^5 assimil.	Eau libre	Eau de cristal.
Après 1 j. à 50°	22,30 0/0	1,85 0/0	19,80 0/0	22,12 0/0	12,1 0/0	5,15 0/0
— 2 —	»	1,95	19,40	22,10	12,0	5,25
— 4 —	»	2,00	20,20	22,12	11,0	6,25
— 10 —	22,25	2,30	»	»	11,5	5,75
— 18 —	»	3,50	»	»	12,0	5,25
— 25 — + 3 j. à 20°.	»	1,95	»	»	9,7	7,35
— 25 — + 18 —	»	1,50	19,40	22,20	7,0	10,25

IV. — Nous passons aux phosphates naturels, en commençant par ceux traités au laboratoire en petite quantité, suivant le même mode opératoire que les phosphates purs. Tout d'abord on a attaqué 100 g. de phosphate du Maroc par la proportion d'acide utilisée en usine, soit 64,8 cm³ d'acide 50° B. qui correspond à 2 mol. SO^4H^2 par mol. $P^2O^8Ca^3$, plus 1 mol. SO^4H^2 par mol. CO^3Ca, plus 1/2 mol. SO^4H^2 par mol. CaF^2. Ce superphosphate contient 0,50 0/0 Fe^2O^3.

Tableau IV.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
Après 1 jour	18,13 0/0	5,3 0/0	1,88 0/0	15,80 0/0	16,36 0/0	10,60 0/0	8,40 0/0
— 2 —	18,13	5,0	1,70	16,02	16,59	10,30	8,55
— 4 —	18,19	3,84	1,50	16,23	17,12	9,65	9,35
— 9 —	18,13	2,90	1,40	16,40	17,25	9,50	9,55
— 21 —	18,0	2,24	1,33	16,57	17,34	8,20	10,70
— 33 —	17,9	2,46	1,23	16,60	17,67	8,40	10,65
— 66 —	17,8	2,25	1,20	16,30	17,45	8,60	11,40
— 110 —	18,0	2,10	1,20	16,17	17,60	8,70	11,15

V. — Préparation comme IV, mais le flacon ayant été imparfaitement bouché, le superphosphate a séché lentement. Cet essai n'est donc pas entièrement comparable aux autres, mais présente de l'intérêt parce qu'il met en évidence les transformations provoquées par le séchage, soit provoqué, soit spontané en surface des tas. Teneur en fer au début = 0,54 0/0 Fe^2O^3.

Tableau V.

	P^2O^5	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristallisation des sels
Après 1 jour	18,31 0/0	7,67 0/0	2,46 0/0	14,96 0/0	15,44 0/0	9,70 0/0	7,30 0/0
— 2 —	»	»	1,74	»	»	9,95	6,30
— 5 —	18,70	4,85	1,60	16,52	17,35	8,78	6,62
— 12 —	»	3,26	1,20	»	»	7,30	6,40
— 28 —	19,33	2,32	0,94	17,35	18,63	5,07	6,43
— 50 —	»	1,88	0,52	18,40	19,23	2,77	7,23
— 111 —	19,90	1,88	0,09	18,56	19,52	0,74	8,21

VI. — On a fabriqué un superphosphate à partir d'apatite du Canada, renfermant 85,65 0/0 $P^2O^8Ca^3$, 3,57 0/0 CO^3Ca, 6,15 0/0 CaF^2, 0,16 0/0 $CaCl^2$, 0,12 0/0 Fe^2O^3 ; cet essai offre un intérêt particulier en ce qu'on a affaire à une phosphorite très dure, d'attaque difficile, où les réactions se poursuivront lentement : Joulie, cité par Sorel, la classe comme la plus difficilement attaquable entre 29 phosphates naturels ou artificiels dont il donne la liste (2). De plus, comme elle est presque exempte de fer, les perturbations dues à cet élément seront réduites au minimum. 100 g. d'apatite pulvérisée de manière à passer au tamis 60 ont été traités par 73,6 cm³ d'acide sulfurique

Tableau VI.

	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 eau soluble	P^2O^5 assimilable	Eau libre	Eau de cristal des sels
Après 1 j. à 50°	20,4 0/0	«	6,40 0/0	15,50 0/0	17,30 0/0	10,70 0/0	5,30 0/0
— 3 —	»	5,35 0/0	5,35	17,30	»	10,15	5,85
— 7 —	»	4,50	4,60	17,65	»	12,30	3,70
— 14 —	»	4,05	4,10	18,40	»	11,10	4,90
— 29 —	»	3,90	3,75	17,80	»	11,30	4,70
67 —	»	3,60	3,40	18,20	»	11,80	4,20
— 73 j. à 50° + 14 — 20°	»	3,40	3,10	19,0	15,40	11,50	4,50

(2) Sorel. La grande industrie chimique minérale, Paris, Gauthiers-Villars, 1902, p. 589.

à 48° B., soit un excès sensible destiné à favoriser l'attaque ; celle-ci est peu intense au moment du mélange, qui ne provoque pas d'échauffement sensible : elle ne devient marquée qu'à 100°, où se produit le foisonnement, suivi de la prise. Après transvasement en flacon, le superphosphate est conservé à 50° pendant 72 jours avant d'être abandonné à la température ambiante. Il a été ensuite analysé après 14 jours, mais il n'était certainement pas encore à l'équilibre.

VII. — Les déterminations qui suivent ont trait à des superphosphates fabriqués en usine et stockés en tas, qui ont été analysés en prenant toutes précautions pour que les prélèvements représentent bien une moyenne ; malgré cela, il est évident qu'on ne peut s'attendre à une homogénéité aussi parfaite qu'avec de petits échantillons conservés en flacon. Il s'agit d'abord d'une fabrication de 500 tonnes, les matières premières étant du phosphate Kouif à 66 0/0 $P^2O^8Ca^3$, et de l'acide des chambres à 55° B., à raison de 64,5 SO^4H^2 0/0 de phosphate compté sec. il est intéressant de suivre l'évolution au centre du tas, où la température reste longtemps élevée, à moitié profondeur où elle diminue plus vite, et en surface où elle rejoint rapidement l'ambiante.

Tableau VII. — Centre du tas

	Température	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre
Après 1 jour	76°	16,62 0/0	6,45 0/0	4,67 0/0	15,05 0/0	15,10 0/0	10,40 0/0
— 7 —	76	16,92	4,77	4,20	15,06	15,60	11,80
— 19 —	74	16,59	4,72	4,20	15,15	15,76	11,25
— 30 —	68	16,62	4,50	4,20	15,18	15,95	11,45
— 61 —	56	16,68	4,27	4,14	15,12	15,69	12,40
Demi-profondeur							
Après 1 jour	50°	16,80 0/0	6,96 0/0	5,24 0/0	14,50 0/0	14,92 0/0	9,70 0/0
— 5 —	48	16.78	4,35	«	14,74	15,28	12,10
— 17 —	42	16,59	4,72	4,20	14,64	15,26	12,25
— 31 —	36	16.59	4.50	3,12	15,06	15,53	12,40
— 62 —	28	16.30	3,76	2,68	14,54	15,12	12,0
Surface							
Après 1 jour	40°	16,77 0/0	7,35 0/0	5,31 0/0	14.26 0/0	14.38 0/0	11,01 0/0
— 7 —	15	16.68	3.99	»	15,15	15.88	12.50
— 14 —	15	16.68	4,27	3.19	15,31	16.01	12,65
— 31 —	15	16,67	3,40	2,10	15.20	16,05	12,55
— 63 —	15	16,81	3,34	1,82	15.57	16,33	12,55

VIII. — Fabrication analogue, portant sur 100 tonnes, mais l'acide des chambres était remplacé par de l'acide de contact n'apportant aucune impureté sensible.

Tableau VIII. — Centre du tas

	Température	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre
Après 1 jour	74°	16.84 0/0	6,01 0/0	4.75 0/0	14.79 0/0	15.25 0/0	12.04 0/0
— 9 —	63	16.87	4.71	3,13	14.89	15.44	12.70
— 14 —	48	16.39	4.43	3,63	14.96	15.50	13.10
— 30 —	32	15.73	3.62	3.48	14.48	15.15	13.10
— 62 —	»	16,33	3,33	3,05	15.37	15.72	13.05

Surface

	Température	P^2O^5 total	P^2O^5 libre extrait par l'eau	P^2O^5 libre extrait par le formiate	P^2O^5 soluble eau	P^2O^5 assimilable	Eau libre
Après 1 jour	58°	16,95 0/0	5,86 0/0	4,09 0/0	14,48 0/0	14,84 0/0	11,70 0/0
— 9 —	26	17,35	4,77	2,90	15,69	15,82	12,15
— 14 —	16	17,10	4,06	2,46	15,28	15,57	13,15
— 30 —	12	16,36	3,48	2,32	14,99	15,60	12,50
— 62 —	12	17,0	3,12	2,39	15,79	16,14	13,20

A la lumière des chiffres contenus dans les tableaux précédents, nous allons tenter de dégager le sens et l'intensité des phénomènes les plus importants qui se passent au cours de la maturation des superphosphates.

Continuation de l'attaque. — L'attaque des phosphates précipités purs est évidemment très rapide ; cependant elle n'est pas complète immédiatement. Ainsi, le Tableau I montre que la transformation, bien que très avancée, n'est pas intégrale le lendemain de la fabrication, il reste encore 0,62 0/0 de phosphate tricalcique inattaqué, et sa proportion ne devient nulle ou négligeable que le 5e jour : même avec un excès d'acide, les choses se passent de même (tableau II). La continuation de l'attaque ne doit être appréciée que par la diminution progressive du phosphate tricalcique (P^2O^5 total-P^2O^5 assimilable) et non par celle de l'acide libre, car les deux phénomènes ne sont pas corrélatifs à cause des phénomènes d'hydrolyse que nous examinerons plus loin. C'est ainsi que dans l'attaque d'un phosphate artificiel, ces deux quantités varient en sens inverse ; le sens de leur variation est identique, sans qu'il y ait parallélisme, lorsqu'on emploie les phosphates naturels, d'attaque plus difficile, comme on peut le voir dans le tableau IV, que l'on considère l'acide libre conventionnel, extrait par l'eau, ou l'acide libre vrai, extrait par le formiate d'éthyle ; ce dernier passe de 1,88 0/0 le lendemain de la fabrication à 1,23 0/0 après 33 jours, et ne diminue sensiblement plus. Dans un superphosphate ayant séché (Tableau V), il tombe à peu près à zéro, mais ceci est un cas spécial. Nous n'insisterons pas davantage sur le phénomène de la continuation de l'attaque qui est bien connu ; il est sous la dépendance de divers facteurs, excès d'acide, finesse du phosphate, dureté de la roche, etc. Une conséquence secondaire de cette attaque persistante est le dégagement continu des gaz fluorés, qui se poursuit pendant très longtemps, indiquant une action lente de l'acide phosphorique sur les résidus apatitiques de la gangue.

Hydrolyse des phosphates solubles. — C'est un fait, jusqu'ici demeuré obscur, que l'hydrolyse se produisant dans la phase liquide du superphosphate ; cela tient à deux raisons : d'abord, parce qu'elle se manifeste surtout par l'augmentation de l'acide libre qui, dans les produits naturels, est complètement masquée par la diminution plus forte due à la progression de l'attaque ; ensuite parce que la méthode d'extraction de cet acide par l'eau est impuissante à en donner une idée juste. Les expériences sur des phosphates artificiels, où l'attaque étant très avancée dès le début ne peut faire ensuite que des progrès limités, jointes au mode d'extraction par

le formiate d'éthyle, font apparaître l'évolution de l'acide libre dans toute sa netteté : tableaux I, II et III, pour les superphosphates synthétiques purs, tableaux I *bis* et III *bis* pour ceux contenant du fer. Nous avons déjà remarqué que, dans ces produits, la progression de l'attaque n'est pas supprimée, mais seulement peu intense à cause du taux élevé d'attaque initiale, si bien que, contrairement au cas des produits industriels, les phénomènes d'hydrolyse prennent le pas sur ce processus, mais les deux actions n'en coexistent pas moins. Leur durée peut être fort longue ; on sait que, dans les superphosphates industriels, l'attaque se poursuit presque indéfiniment ; dans nos produits synthétiques, elle atteint son terme au bout de quelques jours, ce terme étant indiqué par le taux de P^2O^5 assimilable égal au P^2O^5 total. Quant aux actions hydrolytiques, décelées par l'élévation du P^2O^5 libre, elles peuvent durer plusieurs semaines avant d'aboutir à un équilibre. Naturellement, elles sont plus intenses à chaud, comme on le constate avec les produits, artificiels ou naturels, conservés à 50° ou prélevés au cœur des tas où la température est encore plus élevée ; le refroidissement les ramène à l'équilibre propre à la température ambiante, que l'on peut admettre comme caractérisé par une acidité de 2 à 3 0/0 P^2O^5, quelle que soit la proportion d'acide d'attaque, pourvu qu'elle ne soit pas excessive, et pour des teneurs en fer ne dépassant pas la normale.

Equilibre des sels cristallisés. — Dans les superphosphates provenant de phosphate tricalcique pur, il n'est pas difficile de connaître la répartition de l'eau de cristallisation entre les divers sels ; nous donnerons un exemple de ce calcul d'après les chiffres du tableau I. On a affaire à 3 sels : phosphate monocalcique, qui cristallise avec 1 molécule d'eau, phosphate dicalcique, avec deux molécules, sulfate de calcium avec 1/2 et 2 mol. Le sulfate de calcium se déduit du dosage de l'ion SO^4. qui indique 43 0/0 SO^4Ca ; le phosphate dicalcique se calcule d'après la différence entre P^2O^5 assimilable et P^2O^5 soluble eau corrigé ; le phosphate monocalcique est fourni par la différence entre P^2O^5 soluble eau corrigé et P^2O^5 libre vrai. La totalité de ce sel n'existant pas à l'état solide, il faut d'abord en retrancher celui en solution dans la phase liquide, que l'on peut connaître en admettant que l'eau libre dissout 63 0/0 de son poids de phosphate monocalcique. Nous savons d'autre part que ces deux phosphates s'emparent de leur eau de cristallisation avant la formation du gypse. On attribuera donc l'eau d'abord à ces deux sels, puis celle qui reste au sulfate de calcium ; voici le résultat de ce calcul :

	Eau de cristallisation de			Hydratation de SO^4Ca
	$(PO^4)^2H^4Ca . H^2O$	$PO^4CaH, 2H^2O$	SO^4Ca, nH^2O	
Après 1 jour	1,67	0,14	5,61	SO^4Ca, 0,98 H^2O
— 2 —	1,68	0,46	6,16	— 1,08 —
— 5 —	1,40	1,34	5,78	— 1,02 —
— 9 —	1,48	1,49	7,93	— 1,39 —
— 21 —	1,55	1,53	10,27	— 1,80 —
— 50 —	1,70	1,67	16,82	— 2,08 —

Aux incertitudes près dues au cumul des petites erreurs d'analyse, il ressort que le sulfate de calcium, d'abord sons forme d'un

mélange de semi-hydrate et de gypse, tend assez régulièrement vers ce dernier état qui, dans le cas présent, coïncide avec la stabilité définitive. On fait des constatations du même genre sur tous les superphosphates provenant de phosphate tricalcique pur : d'après le tableau II, le nombre de molécules d'eau de cristallisation de SO^4Ca est de 0,93 au lendemain de la fabrication, de 1,64 après 111 jours. Lorsque du fer est présent, il introduit quelques éléments d'incertitude dans les calculs ci-dessus, faute de connaître exactement son état, et parce qu'il trouble le calcul du phosphate monocalcique vrai ; si l'on fait abstraction de ces causes de perturbation, d'ailleurs minimes, on trouve d'après le tableau I *bis*, 1,15 mol. d'eau après 1 jour, 2 mol. après 50 jours ; d'après le tableau II *bis*, 0,88 mol. après 1 jour, 2,03 après 63 jours.

On constate que l'équilibre est malgré tout assez lent à s'établir, même à partir de matières premières éminemment attaquables et dans des produits ramenés très rapidement à la température ambiante; en ce qui concerne ce dernier facteur, il est intéressant d'examiner ce qui se passe dans le superphosphate conservé à température plus élevée; d'après le tableau III, on déduit que le sulfate de calcium demeure à l'état de semi-hydrate tant qu'on se maintient à 50° (0,46, 0,45 0,61 mol. d'eau) ; 9 jours après être revenu à 20°, il a déjà absorbé 1,20 mol. d'eau ; la transformation en gypse est avancée, mais non totale.

Avec les produits naturels, il est plus difficile d'arriver à des conclusions certaines ; dans les essais sur le phosphate du Maroc, on passe (tableau IV) de $1H^2O$ après 1 jour, à $1,5H^2O$ après 110 jours ; on est encore loin de l'équilibre, si tant est que son terme doive être le même qu'avec les produits purs. Le tableau V présente le cas spécial d'un superphosphate ayant séché spontanément, et l'état de SO^4Ca n'a pas varié d'une façon appréciable : SO^4Ca, 0,88 H^2O au début, 0,76 H^2O après 111 jours. En tout état de cause, on ne peut avancer qu'avec beaucoup de circonspection que son état final doive être dans tous les cas le gypse : cela ne ressort avec évidence que dans les produits synthétiques, mais c'est seulement probable dans les produits industriels. Ce qui est certain, c'est qu'on ne trouve jamais de sulfate de calcium anhydre dans le superphosphate même analysé dès le lendemain de sa fabrication : il y a toujours assez d'eau de cristallisation pour assurer l'existence des phosphates hydratés, et celle du semi-hydrate de sulfate de calcium ; l'équilibre est tel aux températures égales ou supérieures à 50° (pourvu qu'elles ne soient pas trop élevées), et à la température ambiante, presque toujours une partie du dernier sel est déjà à l'état de gypse. C'est l'accroissement de ce dernier hydrate qui amène la « dessiccation » du superphosphate sans qu'il perde d'eau, comme on le constate en récipients clos, par suite de la diminution de la phase liquide ; le même processus doit être responsable du durcissement du superphosphate stocké après émiettage, manipulation qui, en l'aérant et le refroidissant, hâte la formation du gypse.

Il serait tentant d'établir une relation entre l'équilibre de cristallisation des sels et la concentration de la phase liquide en acide

phosphorique ; les expériences directes relatées précédemment (3) ont établi que le semi-hydrate de SO^4Ca est la forme stable au contact d'une solution plus concentrée que PO^4H^3,6 à 7 H^2O, le gypse au contact d'une solution plus diluée. Cette relation est assez bien respectée dans les superphosphates purs, où l'on trouve pour concentration finale de l'acide phosphorique PO^4H^3,7,3 H^2O (I), PO^4H^3,7,4 H^2O (I *bis*), PO^4H^3,5,4 H^2O (II), PO^4H^3,6 H^2O (II *bis*) mais on ne la retrouve nullement dans les superphosphates à partir de produits naturels étudiés ici, soit que l'équilibre des sels cristallisés s'établisse encore plus lentement que dans les produits purs, soit que des causes perturbatrices mal connues interviennent. Parmi celles-ci, les complexes ferro-phosphoriques sont à prendre en considération, comme nous l'allons voir.

Le sel complexe ferro-phosphorique dans les superphosphates. — Les réactions qui viennent d'être passées en revue expliquent certaines des transformations physiques des superphosphates, en particulier le durcissement, qui est un phénomène normal; un autre phénomène, irrégulier et fâcheux, reste à expliquer : c'est l'apparition ou la persistance d'une consistance grasse plus ou moins apparente, pouvant parfois gêner l'emballage, le transport et l'épandage des engrais. Le plus souvent, cette consistance n'est pas évidente, le superphosphate paraît sec et granuleux, mais malaxé entre les doigts, il se comporte comme une matière plastique; trituré dans un mortier, il se transforme en une véritable boue, qui sèche ensuite spontanément.

La cause de ces transformations doit être rapportée à la présence du gel ferrophosphorique que nous avons déjà étudié à l'état pur (4). Toutes les conditions nécessaires à sa formation se trouvent réunies dans la phase liquide du superphosphate, qui est essentiellement une solution saturée de phosphate monocalcique contenant des phosphates de fer et d'aluminium; tant que l'acidité de ce milieu est encore élevée, le gel ne se forme pas ; c'est à ce moment que l'on peut extraire partiellement la phase liquide par pression. Lorsque l'acidité a suffisamment diminué grâce à la continuation de l'attaque, la succession de phénomènes que nous avons décrite s'établit, la phase liquide se prend en gel, dont la persistance peut être très longue, et dépasser beaucoup celle constatée avec le complexe pur, que nous avons réussi à prolonger une quarantaine de jours. On peut conserver plusieurs mois le gel préparé à partir de la phase liquide d'un superphosphate industriel sans qu'il donne de signes de liquéfaction.

Naturellement, il est impossible de percevoir directement l'existence du gel dans le superphosphate, où il est dispersé dans une phase solide huit à dix fois plus importante ; la preuve indirecte de sa présence est fournie par la consistance différente des superphosphates synthétiques préparés avec ou sans addition de phosphate de fer. C'est ainsi que le superphosphate I, comme tous ceux fabriqués avec du phosphate tricalcique pur, est parfaitement sec dès le lendemain, demeure tout à fait dur sous la pres-

(3) Sanfourche et Krapivine, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 970.
(4) Sanfourche et Focet, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p.

sion des doigts et se pulvérise dans un mortier ; tant que le superphosphate 1 *bis* conserve de la plasticité pendant les premiers jours et ne devient vraiment sec que le 9e jour, alors que son acidité a atteint 2 0/0, c'est-à-dire que la concentration de l'acide phosphorique dans la phase liquide est d'environ 20 0/0, ce qui n'est pas compatible avec l'existence du gel, du moins dans ce milieu ne renfermant pas d'autres constituants que les acides phosphorique et sulfurique, le fer et le calcium. On ne peut attribuer la consistance différente de ces deux produits à l'inégalité de proportion de la phase liquide, seule explication donnée jusqu'à présent ; elle est comprise pour l'un et l'autre entre 11 et 13 0/0 entre le 1er et le 9e jour.

Le superphosphate II *bis* prend la consistance sèche entre le 3e et le 6e jour. Un cas plus typique est fourni par le superphosphate d'apatite (VI) : même conservé à 50° et malgré la lenteur de l'attaque, il est parfaitement sec dès le 7e jour, et le demeure *a fortiori* une fois ramené à la température ambiante ; il est extrêmement pauvre en fer, la dose de celui-ci dans l'apatite, 0,12 0/0 Fe^2O^3, s'y trouvant ramené à 0,07 0/0. Mais si l'on ajoute à l'apatite du phosphate du fer et d'aluminium, de manière à obtenir un superphosphate renfermant 0,40 0/0 Fe^2O^3 et 0,56 0/0 Al^2O^3, ce produit conservé à 50°, bien que d'aspect sec, se transforme en bouillie par pression des doigts, et, même après refroidissement, donne par le même traitement une pâte très plastique.

Enfin, l'exemple le plus décisif est fourni par deux superphosphates concentrés fabriqués au moyen de phosphate du Maroc et d'acide phosphorique, celui-ci provenant soit de la combustion du phosphore, soit du traitement d'un phosphate naturel par l'acide sulfurique ; le premier de ces acides est pratiquement pur, le second est très riche en sels, phosphates et sulfates de fer, d'aluminium, de chrome, de magnésium, de calcium, etc. Préparés dans des conditions aussi semblables que possible, les deux superphosphates ont une composition qui varie très peu pour chacun, entre le lendemain de la fabrication et après 42 jours de conservation en flacons bouchés, à la température ambiante. Ils ont réalisé leur équilibre définitif presque immédiatement, mais alors que le premier, ne contenant que 0,36 0/0 Fe^2O^3 (d'ailleurs en majeure partie dans la gangue, car on sait que l'acide phosphorique attaque à peine les constituants secondaires des phosphates) prend immédiatement l'état solide et conserve une consistance sèche et dure, le second, très chargé en fer presque tout soluble (1,29 0/0 Fe^2O^3) est encore plastique comme de la glaise le lendemain de la fabrication ; cette consistance est à peine atténuée au bout de 42 jours, et ne se modifie ensuite qu'avec une grande lenteur. Or, l'importance de la phase liquide est à peu près identique dans les deux produits ; ce n'est donc qu'au fer et aux éléments voisins qu'il est possible d'attribuer la différence d'état physico-mécanique, et l'intervention du gel complexe revêt la plus grande probabilité.

La rétrogradation. — L'existence de ce complexe a d'autres répercussions pratiques d'ordre exclusivement chimique ; il apparaît bien qu'il joue un rôle essentiel dans le phénomène désigné

sous le nom de *rétrogradation* des superphosphates. Cherchons tout d'abord la signification exacte de ce terme ; Sorel, p. 674 de son ouvrage, distingue la *réduction*, abaissement de la teneur en phosphate soluble dans l'eau, de la *rétrogradation*, abaissement de la teneur en phosphate dit assimilable, c'est-à-dire soluble dans l'eau et le citrate. La dernière est beaucoup moins fréquente que la première, dont la gravité n'est d'ailleurs appréciée que dans les pays où la vente se fait d'après le titre en P^2O^5 soluble eau ; comme ce n'est pas le cas en France, la rétrogradation, le terme étant pris dans son sens général, ne soulève pins dans ce pays beaucoup d'inquiétude, surtout depuis que les phosphates utilisés sont presque exclusivement d'origine nord-africaine, où la teneur en oxyde de fer et alumine est toujours faible.

Cette dernière observation nous conduit immédiatement à la cause la plus anciennement et la plus communément admise de la rétrogradation ; on l'attribue à la présence dans la phosphorite de doses notables de sesquioxydes. Les nombreuses observations sont probantes, mais l'explication du rôle de ces corps demeure très obscure, malgré les diverses théories émises. Joulie et Knopp admettent, en dehors de toute intervention des oxydes de fer et d'aluminium, la formation de phosphate dicalcique aux dépens du phosphate monocalcique, ce qui abaisse le taux de P^2O^5 soluble à l'eau ; ces vues sont combattues par Schucht, mais à tort, car nous savons maintenant que les superphosphates purs (voir tableaux I et III) subissent une diminution de leur P^2O^5 soluble à l'eau par suite de l'hydrolyse progressive du phosphate monocalcique, lorsqu'ils ne contiennent pas un excès suffisant d'acide libre ; bien que ce phénomène soit masqué dans les superphosphates industriels par le processus prépondérant de la continuation de l'attaque, il peut devenir apparent dans certains cas exceptionnels, telle que pourrait être une attaque rapidement complète.

Il faudrait aussi envisager la réaction entre les phosphates mono et tricalcique ; elle est possible si ce qui subsiste de ce dernier sel est très attaquable, comme celui obtenu par précipitation, mais elle est peu vraisemblable avec un produit naturel compact. Comme d'autre part il faudrait, pour que du phosphate tricalcique subsistât en quantité importante, que l'acide sulfurique d'attaque soit en fort déficit, nous ne ferons que mentionner cette cause, qui ne doit pas se présenter dans la pratique industrielle.

Pour en revenir à l'influence des sels de fer, Sorel s'étend longuement (p. 674 à 684) sur d'anciennes expériences, mais on a peine à dégager de ses commentaires une idée directrice. Schucht dans son ouvrage sur la fabrication du superphosphate, résume (p. 76 à 84) les hypothèses de divers savants sur la perte de solubilité du phosphate comme suite aux transformations provoquées par les sels de fer ; il indique que les sels d'aluminium doivent être mis hors de cause, et termine en disant : « toutes ces hypothèses, bien que dans la suite elles aient été reconnues fausses, du moins en partie, sont basées sur la connaissance du fait que les phosphates de fer solubles dans l'eau subissent des transformations qui peuvent être dues à des causes diverses. » Pour nous, ces « causes

diverses » se ramènent à la formation, à l'évolution et à la destruction du complexe ferro-phosphorique : en ramenant tout ce qui le concerne au point de vue qui nous occupe présentement, on peut dire en abrégé qu'un mélange de sels primitivement solubles aboutit à la précipitation d'un sel insoluble renfermant du fer, du calcium et de l'acide phosphorique, ce qui n'est pas autre chose qu'une rétrogradation de ce dernier, tout au moins au point de vue de la solubilité dans l'eau, car nous savons que ce précipité est soluble dans le citrate d'ammonium. Il a été montré que l'alumine seule ne peut former ce complexe, observation en accord avec la remarque que les sels d'aluminium ne doivent pas être suspectés de provoquer la rétrogradation.

Dès lors, toutes les fois que dans un superphosphate se trouvent réunies les conditions nécessaires et suffisantes pour la formation du sel complexe, on devra enregistrer une rétrogradation comme conséquence. Nous ne reviendrons pas sur le détail de ces conditions, énumérées dans le XIII[e] mémoire ; la principale, en dehors de la présence de fer, est une acidité pas trop élevée ; elle sera réalisée lorsque la progression de l'attaque aura suffisamment abaissé le taux d'acide libre. A ce moment, le gel pourra se former, se manifestant, si sa proportion est suffisante, par la consistance grasse ; son évolution plus ou moins rapide finira par aboutir à sa décomposition et à la précipitation d'un phosphate basique. Nous avons déjà remarqué que sa stabilité doit être bien plus grande au sein du superphosphate que lorsqu'on le forme à partir de sels purs : en neutralisant par la chaux la phase liquide très acide extraite par pression d'un superphosphate fraîchement fabriqué, la coagulation est presque immédiate à froid, et le gel peut se maintenir plusieurs mois. Comme on sait que la présence d'alumine confère de la stabilité au gel pur, on peut supposer que cette stabilité est encore accrue par les petites quantités de constituants accessoires solubles du superphosphate.

De plus, il ne faut pas négliger l'influence importante de la température sur le rythme de l'évolution du complexe, influence mise en lumière dans le XIII[e] mémoire ; cette évolution arrive à son terme d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Ceci peut donc se réaliser plus ou moins vite suivant les conditions de conservation du superphosphate, en tant qu'elles se répercutent sur la température des diverses portions des stocks.

D'après les expériences décrites au début du XIII[e] mémoire, on calcule que 1 p. de Fe^2O^3 peut insolubiliser environ 1,5 p. de P^2O^5 ; ce chiffre n'a rien d'absolu, car nous avons fait observer qu'une partie du fer seulement avait participé à la formation du sel complexe. D'un autre côté, en milieu plus acide, cette formation est moins avancée, et l'effet rétrogradateur du fer moins accentué. Tout ceci explique que les auteurs soient rarement d'accord sur l'influence quantitative du fer, ce qui ne doit pas étonner vu les nombreux facteurs qui conditionnent l'existence du gel. Si nous nous reportons à nos propres expériences sur les superphosphates synthétiques, la comparaison des tableaux 1 et 1 *bis* peut nous renseigner : le premier nous montre après 50 jours une rétrogradation

du P^2O^5 soluble eau égale à 19,94 — 18,95 = 0,99 0/0, due uniquement à l'hydrolyse du phosphate monocalcique dans la phase liquide du superphosphate ; d'après le second, où l'influence du fer vient s'ajouter, elle atteint 20,20 — 18,40 = 1,80 0/0; il en résulte que la présence de 0,80 0/0 Fe^2O^3 provoque une rétrogradation supplémentaire égale à 1,80 — 0,99 = 0,81 0/0. D'après les tableaux II et II *bis*, la présence de 1 0/0 Fe^2O^3 a pour effet de l'augmenter de 1,60 — 0,50 = 1,10 0/0.

Ces vues conduisent à admettre que la rétrogradation n'est pas un accident, mais un phénomène normal dans la plupart des circonstances, puisque tous les superphosphates renferment plus ou moins de fer ; cette rétrogradation n'est généralement pas perceptible, masquée par l'accroissement plus important de solubilité dû à la continuation de l'attaque. Il est probable que si, en France, elle attire moins l'attention depuis une trentaine d'années, elle n'existe pas moins, mais son intensité est devenue assez faible pour passer inaperçue, par suite de la moindre richesse en fer des phosphates traités, les phosphates nord-africains s'étant presque complètement substitués aux phosphates métropolitains, dont la teneur en oxyde de fer était toujours supérieure à 1 0/0, atteignant fréquemment 3 à 4 0/0.

On remarquera que nous n'avons pas parlé de la rétrogradation de l'acide phosphorique assimilable : c'est que nous ne l'avons pas constatée, et qu'aux erreurs d'analyse près, le P^2O^5 assimilable n'est jamais en diminution. Cela se conçoit, puisque les réactions abaissant la solubilité dans l'eau aboutissent à des produits solubles dans le citrate : phosphate dicalcique et ferriorthophosphate de calcium. Il est probable qu'on n'aurait jamais parlé de cette variété de rétrogradation si on s'était toujours adressé à des superphosphates correctement fabriqués, c'est-à-dire attaqués par une dose suffisante d'acide. Seule l'existence anormale de carbonate de calcium en présence de phosphate monocalcique en solution et à température suffisamment élevée, pourrait aboutir à la formation de phosphate tricalcique ; nous nous bornerons sur ce point à renvoyer à l'étude que nous avons antérieurement faite, avec un de nos collaborateurs, concernant l'action du phosphate monocalcique sur le calcaire (5).

Conclusions. — Les réactions lentes se poursuivant dans un superphosphate en stock sont les suivantes: 1° la continuation de l'attaque du phosphate tricalcique ayant échappé à l'attaque initiale ; 2° l'hydrolyse, dans la phase liquide, du phosphate monocalcique ; 3° la formation, quand l'acidité est devenue assez faible, d'un ferriorthophosphate de calcium qui finit par se précipiter. La première de ces réactions a pour effet d'élever le taux de phosphate soluble dans l'eau, les deux dernières de l'abaisser ; quand celles-ci l'emportent sur celle-là, on dit que le superphosphate rétrograde.

Au point de vue physique, la formation du ferriorthophosphate, susceptible de revêtir l'état de gel, peut amener l'apparition d'une

(5) SANFOURCHE et HENRY, *C. R., Acad. Agric* 1933, t. 19, p. 35.

consistance plns ou moins grasse. Mais le phénomène dominant est l'hydratation du sulfate de ealcium, qui forme environ la moitié du superphosphate : aussitôt après la fabrication, il est à l'état de semi-hydrate dès que la température est descendu an-dessous de 100° environ ; par suite du refroidissement et de la diminution d'acidité, il se transforme peu à peu en gypse, réduisant l'importance de la phase liquide, d'où découlent la dessiccation et le durcissement du superphosphate.

N° 172. — Recherches sur l'acide phosphorique et les phosphates. XVI. La constitution du superphosphate. Conclusions générales; par M. A. SANFOURCHE.

(12.10.1933.)

Les expériences et observations précédemment exposées permettent de se faire une idée de la constitution immédiate du superphosphate, en se limitant au cas du superphosphate *normal*, c'est-à-dire complètement attaqué par un acide sulfurique de concentration voisine de 50°B, dans des conditions telles que la température atteigne ou dépasse 100° au moment de l'attaque, sans s'y maintenir plus de quelques heures. On peut se représenter un tel produit comme formé :

1° D'une phase solide, comprenant : *a*) du sulfate de calcium qui, peu de temps après la fabrication, est à l'état de semi-hydrate, et commence à se transformer en gypse lorsque la température s'abaisse au-dessous de 50°. Cette transformation arrive à être complète après environ deux mois dans un superphosphate provenant de produits purs, mais nous ne l'avons jamais trouvée intégrale dans les superphosphates industriels.

b) du phosphate monocalcique, qui est presque dès le début à l'état de sel hydraté $(PO^4)^2H^4Ca.H^2O$.

c) du phosphate dicalcique, également hydraté en $PO^4HCa.2H^2O$: il ne paraît pas se former directement, mais provenir de l'hydrolyse du phosphate monocalcique dissous dans la phase liquide.

d) du phosphate tricalcique, résidu de l'attaque initiale, dont la proportion va diminuant par suite de la progression lente de cette attaque ; il ne peut jamais se reformer par réaction secondaire dans un superphosphate bien fabriqué et exempt de carbonates.

e) de l'oxyde de fer et de l'alumine qui, suivant la nature de la phosphorite, proviennent soit de la gangue inattaqnée où ils se trouvent à l'état d'oxydes ou de silicates, soit de la précipitation des phosphates primitivement dissous, par suite des phénomènes de maturation ; dans ce second cas, leur formation correspond à une perte de solubilité dans l'eau qui, jointe à celle due à l'hydrolyse du phosphate monocalcique, constitue la *rétrogradation*.

f) des composés du magnésium et des alcalins qui peuvent subsister dans la gangue inattaquée.

g) un résidu fluoré qui contient encore 50 0/0 au minimum du fluor initial, tout au moins dans les superphosphates que nous avons étudiés, à base de phosphates nord-africains. Une fraction

de ce résidu peut se trouver encore à l'état d'apatite, en combinaison avec le phosphate tricalcique inattaqué; mais la proportion subsistante de ce dernier est beaucoup trop faible par rapport au fluor pour que celui-ci soit entièrement sous forme d'apatite ; la majeure partie doit se trouver à l'état de fluorure de calcium.

h) de la silice sous forme quartzeuse, qui est demeurée sensiblement inattaquée, et sous forme de silicates, parmi ceux particulièrement résistants ; ceux facilement attaquables ont participé à la formation de fluorure de silicium et de fluosilicates, ou bien ont été décomposés par l'acide sulfurique, ce qui peut entraîner la présence de silice gélatineuse.

i) la portion de matière organique non définie que l'attaque a laissée insoluble.

2° D'une phase liquide, capable d'atteindre et dépasser 20 0/0 du poids du superphosphate peu après sa fabrication, mais qui diminue lentement par disparition de l'acide libre, par séchage, et par hydratation du sulfate de calcium. Elle forme une solution pouvant renfermer :

a) de l'acide phosphorique, provenant de l'excès d'acide sulfurique utilisé à la fabrication et de l'hydrolyse du phosphate monocalcique qui se produit quand cet excès n'est pas suffisant pour l'empêcher. La proportion d'acide phosphorique libre dans un superphosphate normal est nettement inférieure à celle que laissaient supposer jusqu'ici des méthodes de dosage inexactes.

b) du phosphate monocalcique en solution saturée.

c) des phosphates de fer, d'aluminium, de chrome, de magnésium, et éventuellement de petites quantités de phosphates alcalins.

d) des composés fluorés, une partie à l'état de fluosilicate de calcium, une autre partie à l'état de fluorure de calcium dissous grâce à l'acidité du milieu.

e) divers sels à faible dose, tels que les chlorures, le chlore figurant toujours à côté du fluor dans la molécule d'apatite.

f) la faible fraction de matière organique qui a été solubilisée.

Il est à noter qu'un superphosphate bien fabriqué ne renferme jamais d'acide sulfurique libre après les premières heures qui suivent la fabrication.

En dehors de ces constituants à peu près constants, des éléments accidentels peuvent se rencontrer en quantité minime, apportés soit par l'acide sulfurique (nitrates, sels de plomb), soit par la phosphorite (iodures, composés du manganèse, du titane, du zirconium, etc...). Ceux-ci restent insolubles ou passent dans la phase liquide, suivant qu'ils font partie de la gangue résistante ou sont engagés dans des combinaisons attaquables. Ces traces d'éléments ne peuvent avoir d'influence sur la constitution.

Il apparaît en outre que l'on doive considérer la phase liquide comme pouvant devenir colloïdale, fait qui n'est pas directement perceptible, mais qui se manifeste par les propriétés mécaniques qu'elle confère au superphostate, lesquelles en dépendent au moins autant et peut-être davantage que de la proportion de phase liquide, seul facteur à quoi on les ait rattachées jusqu'ici. L'évolution du complexe ferrophosphorique qui engendre ce colloïde, la continua-

tion de l'attaque du phosphate tricalcique, l'hydrolyse des phosphates calcique et terreux dans la phase liquide, l'hydratation progressive des sels de la phase solide, sont autant de processus dont l'évolution peut s'étendre sur nne longue durée. Par suite, le superphosphate ne doit pas être considéré comme un simple mélange de sels inertes, mais en quelque sorte comme un être vivant, avec son squelette, la phase solide, et son milieu fluide, la phase liquide, à laquelle le complexe ferro-alumino-phosphorique confère les propriétés de la matière colloïdale. Quand cette évolution est achevée le superphosphate est « mort », aucune réaction ne s'y poursuit plus ; mais il est le plus souvent utilisé avant ce terme. C'est sans doute à la présence de la « phase colloïdale » que l'on peut attribuer la lenteur des réactions qui fait que l'évolution dure si longtemps.

Pour nous aider à pénétrer la constitution intime du superphosphate, nous avons utilisé des méthodes synthétiques et des méthodes analytiques ; en ce qui concerne ces dernières, l'idée directrice était qu'elles ne doivent pas modifier la nature ou la proportion des éléments mêmes sur lesquels porte l'investigation. D'après cette vue, nous avons dû soumettre à la critique expérimentale les méthodes classiques : certaines ont été considérées comme dignes de foi ; d'autres, ne répondant pas à ce critérium, ont été perfectionnées ou remplacées par de nouvelles plus satisfaisantes ; d'autres encore, incorrectes aussi, n'ont pu être ni améliorées ni remplacées ; on a dû se résigner à les utiliser, mais en n'accordant à leurs résultats qu'une confiance limitée. Pour cette raison, et aussi à cause de la structure compliquée du superphosphate, nous ne saurions prétendre avoir éclairci tout ce qui concerne ce produit, et bien des points obscurs exigeront encore de nouvelles recherches : telle est l'action de la température de fabrication et de stockage, qui demanderait une étude détaillée. Un travail de ce genre doit nécessairement embrasser des sujets très variés, comme le montre la série des présents mémoires, puisque nous avons été conduits bien au delà du point de vue strictement analytique : c'est ainsi que nous avons dû étudier l'hydrolyse des phosphates de calcium, de fer, d'aluminium, les complexes ferro-phosphoriques, et même, parce que rattachée indirectement à la question à cause du titrage volumétrique de l'acide phosphorique, la formation des divers phosphates alcalino-terreux et les conditions d'existence des plus basiques d'entre eux. L'exposé en a été fait dans l'ordre logique, en commençant par les résultats les plus généraux, puis se cantonnant de plus en plus dans l'objet principal de l'étude, essentiellement industriel ; mais celui-ci ne pouvait être traité sans entrer préalablement dans les considérations d'ordre plus théorique qui ont permis d'y projeter quelque lumière.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.